КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПОД ОБЩЕЙ РЕДАКЦИЕЙ
чл.-корр. АН СССР проф. Я. И. ГЕРАСИМОВА

ТОМ II

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ИСПРАВЛЕННОЕ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химических факультетов университетов

МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1973

541
УДК 541.1(075.8)
К93

Курс физической химии, т. II, под ред. чл.-корр. АН СССР проф. *Я. И. Герасимова.* Издание 2, испр., М., «Химия», 1973.

624 с.; 70 табл.; 135 рис.; список литературы 58 ссылок.

Книга является вторым томом учебного пособия по курсу физической химии. В этом томе излагаются основы химической кинетики, катализа и электрохимии.

Книга предназначается для студентов химических факультетов университетов. Она будет также полезна для аспирантов и преподавателей физической химии.

$\text{К}\frac{0254\text{-}006}{050\,(01)\text{-}73}\,18\text{-}73$ 541

Авторы: **Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин**

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к первому изданию 10
Предисловие ко второму изданию 12

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Глава I. **Формальная кинетика** 13

§ 1. Скорость химической реакции 13
§ 2. Двусторонние и одиосторонние (обратимые и необратимые) реакции 15
§ 3. Кинетическая классификация реакций. Молекулярность и порядок реакций 17

Кинетика реакций в статических условиях 18
§ 4. Необратимая реакция первого порядка 19
§ 5. Необратимая реакция второго порядка 22
§ 6. Необратимая реакция *n*-го порядка 24
§ 7. Обратимая реакция первого порядка 26
§ 8. Обратимая реакция второго порядка 29
§ 9. Параллельные реакции 30
§ 10. Последовательные реакции 32
§ 11. Методы определения порядка реакции 37
§ 12. Влияние температуры на скорость реакции 39
§ 13*. Тепловой взрыв 43

Кинетика химических реакций, протекающих в потоке 45
§ 14. Общее уравнение скорости химической реакции, протекающей в потоке в режиме идеального вытеснения 45
§ 15. Необратимая реакция первого порядка 51
§ 16. Необратимая реакция второго порядка 52
§ 17. Обратимая реакция первого порядка 53
§ 18. Обратимая реакция второго порядка 53
§ 19. Последовательная реакция 54

Глава II. **Общие закономерности распада и образования молекул** 57

§ 1. Элементарные химические процессы 57
§ 2. Диссоциация молекул под действием света (фотодиссоциация) 57
§ 3. Диссоциация молекул под действием электронного или ионного удара 68

§ 4. Термическая диссоциация 75
§ 5. Диссоциация молекул на твердых поверхностях 77
§ 6. Свободные атомы и радикалы 79
§ 7. Образование молекул из атомов или радикалов 80

Глава III. **Основы молекулярно-кинетической теории** 84

§ 1. Закон распределения Больцмана 84
§ 2. Закон Максвелла — Больцмана 88
§ 3. Применение закона Максвелла — Больцмана к идеальному газу 92

Глава IV. **Применение молекулярно-кинетической теории к бимолекурярным реакциям** 113

§ 1. Эффективный диаметр столкновения 113
§ 2. Гипотеза активных столкновений 117
§ 3. Применение теории столкновений к бимолекулярным реакциям. Расчет константы скорости 121
§ 4. Максвелл-больцмановское распределение в реагирующей системе. Энергия активации 123
§ 5. Типы бимолекулярных реакций 125
§ 6. Бимолекулярные реакции между валентно-насыщенными молекулами 127
§ 7. Реакции с участием радикалов 128
§ 8*. Реакции в разреженных пламенах 129

Глава V. **Теория активного комплекса (переходного состояния)** 131

§ 1. Поверхность потенциальной энергии. Активный комплекс, координата и путь реакции 131
§ 2. Вывод основного уравнения теории активного комплекса . . . 135
§ 3*. Свободная энергия активации 139
§ 4*. Экспериментальное значение энергии активации 140
§ 5. Взаимодействие двух атомов. Сравнение теории столкновений с теорией активного комплекса 142

Глава VI. **Мономолекулярные и тримолекулярные реакции** 145

§ 1. Мономолекулярные реакции. Экспериментальные данные и задачи теории 145
§ 2. Бимолекулярный механизм активации мономолекулярной реакции 152
§ 3. Участие внутренних степеней свободы в активации молекулы. Теории Хиншелвуда, Касселя и Слетера 156
§ 4. Мономолекулярные реакции и теория метода активного комплекса 160
§ 5. Тримолекулярные реакции и теория столкновений 163
§ 6*. Тримолекулярные реакции и теория активного комплекса . . 166

Глава VII. **Реакции в растворах** 170

§ 1. Перенесение теоретических представлений, полученных для реакций в газовой фазе, на реакции в растворах 170
§ 2. Мономолекулярные реакции в растворах 173

§ 3. Бимолекулярные реакции в растворах 175
§ 4. Сопряженные реакции 178

Глава VIII. **Цепные реакции** 183

§ 1. Основные понятия. Примеры цепных реакций 183
§ 2. Длина цепи и длина ветви 193
§ 3. Кинетика неразветвленных цепных реакций 195
§ 4*. Термический крекинг углеводородов 198
§ 5. Разветвленные цепные реакции 200
§ 6*. Кинетика разветвленных цепных реакций 204

Глава IX. **Фотохимические реакции** 215

§ 1. Основные законы фотохимии 215
§ 2. Квантовый выход 217
§ 3. Основные типы фотохимических процессов 217

Глава X. **Реакции в электрических разрядах** 224

§ 1. Возникновение разряда в газе. Формы самостоятельного разряда 224
§ 2. Химические реакции в тлеющем разряде. Получение атомного водорода и других свободных радикалов 226
§ 3. Химические реакции в дуговом разряде 228
§ 4. Химические реакции в конденсированном разряде при низких давлениях. Активный азот 229
§ 5. Химические реакции в барьерном разряде 230
§ 6. Кинетика реакций в электрических разрядах 230
§ 7. Механизм химических реакций в разрядах 235

Глава XI. **Химическое действие излучений большой энергии (радиационная химия)** 242

§ 1. Предмет радиационной химии 242
§ 2. Источники излучений 242
§ 3. Отличие радиолиза от фотохимического процесса 243
§ 4. Первичные процессы 243
§ 5. Поглощенная доза излучения. Доза излучения. Мощность дозы 245
§ 6. Активность радиоактивного изотопа 246
§ 7. Вторичные процессы 246
§ 8. Влияние агрегатного состояния 248
§ 9. Радиолиз воды 249
§ 10. Радиолиз водных растворов 251
§ 11. Ионный и радиационно-химический выход 252
§ 12*. Кинетика радиолиза растворов 253

Глава XII. **Каталитические реакции** 255

§ 1. Классификация химических процессов. Катализ 255
Гомогенные каталитические реакции 258
§ 2. Общие кинетические закономерности 259
§ 3. Гомогенный распад перекиси водорода 265

§ 4. Кислотно-основной катализ 269
§ 5. Влияние ионной силы на скорость реакции 273
Гетерогенные каталитические реакции 276
§ 6. Развитие учения о гетерогенном катализе 276
§ 7. Стадии гетерогенных каталитических процессов 277
§ 8. Характерные черты гетерогенных каталитических процессов . . 278
§ 9. Активированная адсорбция 291
§ 10. Кинетическая и диффузионная области гетерогенно-каталитического процесса 292
§ 11. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в статических условиях 297
§ 12. Истинная и кажущаяся энергии активации гетерогенных химических реакций 302
§ 13*. Кинетика гетерогенных реакций в потоке 304

Глава XIII. **Теория активных центров в гетерогенном катализе** 311

§ 1. Активные центры гетерогенных катализаторов 311
§ 2. Дефекты кристаллической решетки и модель активной поверхности в теориях гетерогенного катализа 318
§ 3. Мультиплетная теория катализа 321
§ 4*. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях 326
§ 5. Катализаторы на носителях. Адсорбционные катализаторы . . . 329
§ 6. Теория активных ансамблей 333
§ 7. Каталитические свойства переходных металлов периодической системы 341
§ 8. Каталитические свойства полупроводников 344

Глава XIV. **Изучение механизма и кинетики химических реакций методом меченых атомов** 347

§ 1. Введение 347
§ 2. Применение меченых атомов для установления места разрыва связей в молекуле 348
§ 3. Реакции изотопного обмена 350
§ 4. Применение меченых атомов для исследования кинетики химических процессов 353
§ 5. Применение меченых атомов для исследования поверхности твердых тел и гетерогенных реакций 358

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Глава XV. **Основные понятия** 360

§ 1. Предмет электрохимии 360
§ 2. Проводники первого и второго рода 361
§ 3. Электрохимические реакции 362
§ 4. Законы электролиза (законы Фарадея) 363
§ 5. Электрические единицы 364

РАСТВОРЫ — ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Глава XVI. **Теория электролитов** 366

§ 1. Основы теории электролитической диссоциации 366
§ 2. Причины электролитической диссоциации 368
§ 3. Недостатки теории Аррениуса 370
§ 4. Активность и коэффициент активности электролитов 372
§ 5. Статистическая теория электролитов (теория Дебая и Гюккеля). Потенциал ионной атмосферы 379
§ 6. Работа образования ионной атмосферы. Электростатическая энергия электролита 385
§ 7. Коэффициенты активности электролитов 386
§ 8*. Ионные пары и ионные тройники 391
§ 9*. Взаимодействие ионов с молекулами растворителя. 392

Глава XVII. **Электропроводность электролитов** 397

§ 1. Удельная электропроводность электролитов 397
§ 2. Эквивалентная электропроводность 399
§ 3. Подвижность ионов 401
§ 4. Подвижность ионов гидроксония и гидроксила 405
§ 5. Связь между подвижностью ионов и их концентрацией . . . 407
§ 6. Зависимость подвижности ионов от температуры 410
§ 7*. Электропроводность неводных растворов 412
§ 8*. Подвижность ионов в неводных растворах 414
§ 9*. Подвижность и числа гидратации ионов 416
§ 10. Числа переноса ионов 417
§ 11*. Прохождение электрического тока через расплавленные соли 423
§ 12*. Электропроводность твердых солей 425
§ 13*. Электропроводность растворов в жидком аммиаке 426
§ 14*. Методы измерения электропроводности электролитов 427
§ 15*. Методы измерения чисел переноса 429

Глава XVIII. **Ионные равновесия** 431

§ 1. Введение 431
§ 2. Закон разведения 432
§ 3. Термодинамическая константа диссоциации 436
§ 4. Определение истинной степени диссоциации 438
§ 5. Вычисление степени диссоциации и константы диссоциации слабых электролитов 439
§ 6. Кислоты и основания 441
§ 7. Протолитическое равновесие 446
§ 8. Гидролиз 451
§ 9. Константы диссоциации многоосновных кислот 456
§ 10. Водородный показатель 457
§ 11. Индикаторы 458
§ 12. Буферные растворы 463
§ 13. Измерение активности (концентрации) водородных ионов . . 467

§ 14*. Сопоставление кислотности растворов в разных растворителях 469
§ 15. Кривые титрования 471
§ 16. Амфотерные электролиты 480
§ 17. Произведение растворимости 483

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Глава XIX. **Общие сведения** 488

§ 1. Электрохимические элементы. Электродвижущая сила 488
§ 2. Скачки потенциала и электродвижущая сила 490
§ 3. Знаки э. д. с. элементов. Сложение э. д. с. элементов электрохимической цепи 492
§ 4. Измерение э. д. с. 493
§ 5. Нормальные элементы 496
§ 6. Термодинамика электрохимических элементов 497

Глава XX. **Электрические потенциалы на фазовых границах** 501

§ 1. Возникновение скачков потенциала на границах фаз 501
§ 2. Строение границы электрод — раствор 506
§ 3*. Некоторые методы определения потенциалов нулевого заряда 508
§ 4. Величина и знак электродного потенциала 511
§ 5. Зависимость электродного потенциала от концентрации раствора 513
§ 6. Электроды сравнения 516
§ 7. Электроды первого и второго рода 518
§ 8. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах . . 519
§ 9. Окислительно-восстановительные электроды и их потенциалы 521
§ 10. Хингидронный электрод 524
§ 11*. Газовые электроды. Термодинамический расчет потенциала кислородного электрода 526
§ 12*. Нормальные электродные потенциалы в неводных растворах 528

Глава XXI. **Электрохимические элементы и цепи** 529

§ 1. Классификация электрохимических элементов 529
§ 2. Концентрационные элементы 530
§ 3. Диффузионные потенциалы 533
§ 4*. Жидкостные потенциалы 537
§ 5*. Мембранные равновесия 538
§ 6*. Стеклянный электрод 543

Глава XXII. **Измерение э. д. с. как метод физико-химического исследования** 547

§ 1. Определение коэффициентов активности электролитов по э. д. с. 547
§ 2*. Определение чисел переноса по величинам э. д. с. 549
§ 3. Концентрационные элементы с электродами — растворами переменной концентрации. Измерение активности компонента электрода 550

§ 4. Расчет окислительно-восстановительных равновесий в растворах при помощи таблиц стандартных электродных потенциалов . . 551
§ 5. Равновесия типа $2Me^{+} = Me + Me^{2+}$ 553
§ 6. Определение водородного показателя (pH) раствора 554
§ 7. Произведение растворимости 556
§ 8*. Комплексообразование. Константы нестойкости комплексных ионов 558
§ 9*. Ионное произведение и константа электролитической диссоциации воды 559
§ 10. Расчет изобарного потенциала сольватации ионов в растворе 561

Глава XXIII. **Химические источники электрического тока** 565
§ 1. Аккумуляторы 565
§ 2. Проблема топливных элементов 569

Глава XXIV. **Кинетика электрохимических процессов** 572
§ 1. Введение. Электролиз 572
§ 2. Токи обмена 574
§ 3. Концентрационная поляризация 575
§ 4. Идеально поляризуемые электроды. Электрохимическая поляризация 577
§ 5. Напряжение разложения 581
§ 6. Перенапряжение 584
§ 7. Теории водородного перенапряжения 587
§ 8. Электроосаждение металлов 595
§ 9. Реакции электровосстановления и электроокисления 596
§ 10. Пассивность металлов 599
§ 11. Коррозия 602
§ 12. Полярография 606

Основная литература 611
Предметный указатель 614

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящее пособие является вторым томом «Курса физической химии», подготовленного группой преподавателей кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Во втором томе изложены основы химической кинетики, учения о катализе и электрохимии. Авторами второго тома являются: Г. М. Панченков (гл. I, II, V, VIII, IX, XI и XIV, а также § 4 гл. VII и § 9—13 гл. XII), Е. И. Еремин (гл. III и X), Я. И. Герасимов (гл. XV, XVI, XIX—XXIII), А. И. Шлыгин (гл. XVII и XXIV), В. П. Древинг (гл. XVIII). Главы IV, VI, VII, XIII и § 1—8 гл. XII написаны В. П. Лебедевым, безвременно скончавшимся накануне выхода книги в свет.

Два тома «Курса физической химии» включают все разделы соответствующего учебного курса, предусмотренные программой для химических факультетов университетов. Учение о строении вещества не включено в данный курс, так как в учебном плане химических факультетов университетов эта дисциплина представлена отдельными курсами: «Строение молекул» и «Кристаллохимия».

Параграфы книги, обозначенные звездочкой, а также части других параграфов, напечатанные мелким шрифтом, могут быть опущены при изучении физической химии по обязательной программе. Этот дополнительный материал, изложенный в такой же мере доступно, как и основная часть курса, может быть использован для более углубленного изучения предмета.

При подготовке курса авторам была оказана большая помощь со стороны многих товарищей по работе и специалистов из других институтов. Авторы очень благодарны акад. А. Н. Фрумкину, прочитавшему весь раздел, посвященный электрохимии, и сделавшему много ценных замечаний. Прочитали отдельные части, главы или параграфы рукописи второго тома и сделали ценные замечания, способствовавшие улучшению книги, В. С. Багоцкий, М. А. Герович, проф. З. А. Иофа, Л. Н. Некрасов, проф. О. М. Полторак, Г. А. Теодорадзе, А. И. Федорова, Н. В. Федорович,

Л. Г. Феоктистов, проф. А. И. Шатенштейн, проф. М. И. Шахпаронов, проф. М. М. Шульц, член-корр. АН СССР Н. М. Эмануэль. В написании некоторых параграфов раздела «Электрохимия» приняли участие В. С. Багоцкий, И. М. Гибало, Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, О. К. Стефанова и Н. В. Федорович. Авторы приносят всем указанным товарищам сердечную благодарность.

Книга многим обязана внимательному критическому разбору, который провели рецензенты — коллектив кафедры физической химии Ленинградского государственного университета во главе с членом-корреспондентом АН СССР Б. П. Никольским и проф. В. А. Шушуновым. Авторы выражают им свою благодарность.

Авторы благодарят ст. науч. сотр. А. А. Лопаткина за помощь при подготовке рукописи к печати.

Авторы просят всех читателей книги сообщить о замеченных недостатках и упущениях.

Авторы

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

При подготовке ко второму изданию второго тома «Курса физической химии» были устранены мелкие ошибки, неточности и неясности изложения и сделаны немногочисленные небольшие добавления. Более существенной переработке подвергнуты разделы о мембранном равновесии и о стеклянном электроде.

Авторы благодарят всех товарищей, указавших на недостатки текста первого издания и способствовавших таким образом улучшению нового издания. Авторы просят читателей «Курса физической химии» и в дальнейшем сообщать свои замечания.

Я. Герасимов

ГЛАВА I

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Раздел физической химии, посвященный закономерностям протекания химических процессов во времени, называется *химической кинетикой.*

Одной из задач химической кинетики является количественное описание протекания химической реакции во времени при постоянной температуре в зависимости от концентраций реагирующих веществ. Соответствующие математические соотношения выводятся с помощью основного постулата химической кинетики (см. стр. 14). Раздел химической кинетики, в котором рассматриваются указанные вопросы, называется *формальной кинетикой.*

§ 1. Скорость химической реакции

В общем виде химическую реакцию можно записать следующим образом:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_n A_n \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots + \nu_n' A_n' \qquad (I, 1)$$

где ν_i и ν_i' — стехиометрические коэффициенты исходных и полученных веществ; A_i и A_i' — исходные и полученные вещества.

Скоростью химической реакции называется количество молекул данного сорта, реагирующих в единицу времени.

Чтобы можно было сравнивать скорости различных реакций, удобно относить эти скорости к единице объема. Поэтому для расчетов и сопоставления скоростей реакций определяют скорость реакции как число молекул или молей данного вещества, реагирующих в единицу времени в единице объема.

Для определения скорости химической реакции достаточно знать изменение во времени количества одного из участвующих в реакции веществ (исходного или конечного), так как изменение количества всех остальных веществ можно определить из уравнения (I, 1).

Химические реакции редко протекают в одну стадию, так, как их принято записывать в учебниках химии. В обычной одностадийной записи химической реакции указывается только начальное и конечное состояние. Такую запись можно рассматривать как символическое выражение материального баланса (закона сохранения вещества). В действительности реакция протекает через ряд промежуточных стадий. В большинстве случаев детальный механизм протекания реакции нам неизвестен из-за больших трудностей выявления промежуточных продуктов, через образование которых протекает реакция. Скорость суммарной реакции, которая, как уже сказано, определяется по убыли количества одного из реагирующих или по нарастанию количества одного из возникающих веществ в единицу времени в единице объема, определяется скоростью наиболее медленной стадии. В общем случае можно принять, что скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в некоторых степенях, т. е. для реакции (I, 1)

$$v = kc_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} \dots c_{A_n}^{n_n} \qquad (I, 2)$$

где v — скорость химической реакции; k — коистаита скорости химической реакции; c_{A_i} — концентрации реагирующих веществ; n_i — порядок реакции по данному веществу (см. § 3).

Только в тех случаях, когда реакция протекает в одну стадию, порядок реакции по данному веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом данного вещества в химическом уравнении (I, 1). Важно отметить, что $n_i = \nu_i$ для всех реакций, которые протекают бесконечно медленно в условиях, бесконечно близких к состоянию химического равновесия, независимо от того, что в условиях, далеких от равновесия, они могут протекать через ряд промежуточных стадий. Объясняется это тем, что химическая реакция протекает через такие промежуточные стадии, которые в заданных условиях обеспечивают наибольшую скорость ее протекания или, другими словами, наибольшую вероятность достижения конечного состояния. Если же химическая система находится в состоянии бесконечно близком к состоянию химического равновесия, то реакция протекает, как уже сказано, бесконечно медленно, и поэтому может идти и по маловероятному пути, т. е. в одну стадию.

Выражение (I, 2) иногда называют *основным постулатом химической кинетики.* Физический смысл коэффициента k можно установить, если принять все концентрации равными единице, т. е.

$$c_{A_1} = c_{A_2} = \dots = c_{A_n} = 1$$

При этом условии

$$v = k \qquad (I, 3)$$

т. е. константа скорости химической реакции есть скорость реакции при условии, что концентрации

реагирующих веществ равны единице. Эту величину иногда называют *удельной скоростью химической реакции.*

Как видно из выражения (I, 2), скорость реакции является функцией времени, так как количества реагирующих веществ изменяются во времени. Поэтому можно ввести понятие средней скорости реакции $\bar{v}$:

$$\bar{v} = -\frac{n''_{A_i} - n'_{A_i}}{V(t'' - t')} \qquad (I, 4)$$

где n'_{A_i} и n''_{A_i} — число молей одного из исходных веществ в начальный t' и конечный t'' моменты времени; V — объем рассматриваемой системы.

Знак минус в правой части уравнения появляется потому, что скорость химической реакции может быть только положительной величиной. Так как мы рассматривали реакцию, протекающую слева направо, то $n''_{A_i} < n'_{A_i}$, и поэтому $v > 0$, т. е. является положительной величиной.

Если $t'' - t'$ будет стремиться к нулю, то получим истинную скорость v, которая является скоростью реакции в данный момент времени

$$v = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{A_i}}{dt} \qquad (I, 5)$$

Если рассматриваемый объем постоянен, его можно ввести под знак дифференциала. Тогда

$$v = -\left(\frac{\partial c_{A_i}}{\partial t}\right)_V \qquad (I, 6)$$

Уравнением (I, 6) удобно пользоваться, если рассматриваются реакции в растворах, так как изменением объема раствора в результате реакции во многих случаях можно пренебречь.

§ 2. Двусторонние и односторонние (обратимые и необратимые) реакции

Со статистической точки зрения все химические реакции протекают одновременно в сторону равновесия и в противоположном направлении. Скорость реакции в сторону равновесия больше скорости в противоположном направлении, в результате система приближается к равновесию. При равновесии обе реакции имеют одинаковые скорости, так что скорость суммарного процесса равна нулю. Таким образом, в общем случае химические реакции являются *двусторонними* или, как часто говорят, *обратимыми.* Понятие *обратимая реакция* в изложенном выше смысле следует отличать от термодинамического понятия *обратимый процесс* (см. т. I, гл. I, § 6). Последний характеризуется бесконечно малым различием скоростей прямого и обратного процессов и, следовательно,

бесконечно малой скоростью результирующего процесса и бесконечно малым отклонением системы от положения равновесия.

Двусторонняя химическая реакция, естественно, обратима в термодинамическом смысле только в непосредственной близости к состоянию химического равновесия. Двусторонняя реакция в состоянии, далеком от равновесного, когда скорости прямого и обратного процессов существенно различны и суммарная (результирующая) скорость реакции значительно отличается от нуля, термодинамически необратима. Область применения понятия *двусторонняя реакция* шире, чем термодинамическое понятие *обратимая реакция*. Поэтому для реально протекающих реакций следовало бы придерживаться первого термина. Однако термин *обратимая реакция* в широком, не термодинамическом смысле укрепился, и приходится использовать его, учитывая изложенное выше.

Как уже было сказано, все химические реакции являются в принципе двусторонними (обратимыми). Однако практически в условиях проведения данного кинетического опыта (исходные концентрации, температура, давление) равновесие может быть сдвинуто в такое положение, при котором аналитически могут быть обнаружены только продукты реакции, а концентрации исходных веществ настолько малы, что ими можно пренебречь. В этом случае практически протекает только прямой процесс. Такие реакции получили название *кинетически односторонних* или *кинетически необратимых*. Обычно кинетически необратимыми являются такие реакции, в ходе которых хотя бы один из продуктов удаляется из сферы реакции (если реакция протекает в растворе, продукт выпадает в осадок или выделяется в виде газа), или такие, которые сопровождаются большим положительным тепловым эффектом. Ионные реакции практически необратимы, если один из продуктов, полученных в результате реакции, является очень малорастворимым или мало диссоциированным веществом.

Если же при проведении реакции положению равновесия соответствуют достаточно большие, отчетливо определяемые аналитически концентрации как исходных веществ, так и продуктов реакции, то только при концентрациях, достаточно далеких от равновесных (при малых концентрациях продуктов реакции), можно с известным приближением пренебречь скоростью обратного процесса. Чем ближе процесс к положению равновесия, тем больше на кинетику процесса в целом будет влиять обратная реакция. Такие химические реакции, в которых необходимо учитывать скорости одновременно и независимо протекающих в противоположных направлениях прямой и обратной реакций, получили название *кинетически двусторонних* или *кинетически обратимых*.

В данном разделе кинетически двусторонние реакции мы будем называть обратимыми, кинетически односторонние — необратимыми.

§ 3. Кинетическая классификация реакций. Молекулярность и порядок реакций

Химические реакции можно классифицировать по числу молекул, участвующих в каждом элементарном химическом акте. *Мономолекулярными* (одномолекулярными) называются реакции, в которых такой акт представляет собой химическое превращение одной молекулы (изомеризация молекулы, ее диссоциация на несколько молекул, содержащих меньшее число атомов, и т. д.). *Бимолекулярные* (двухмолекулярные) реакции — это такие реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух молекул (различных или одинаковых). В *тримолекулярных* (трехмолекулярных) реакциях элементарный акт осуществляется при столкновении трех молекул. Поскольку при нормальном давлении тройных столкновений значительно меньше, чем двойных, тримолекулярные реакции (например, взаимодействие окиси азота с кислородом и галогенами, стабилизация при объемной рекомбинации радикалов) по сравнению с бимолекулярными весьма редки. Реакций большей молекулярности практически не встречается.

Непосредственное экспериментальное изучение кинетики той или иной химической реакции только в исключительных случаях позволяет отнести ее к одной из указанных групп. Это удается сделать только для так называемых *простых* реакций, протекающих в одну стадию, уравнение которой совпадает со стехиометрическим уравнением реакции в целом (например, разложение и синтез иодистого водорода, разложение двуокиси азота и нитрозилхлорида и некоторые другие). Большинство химических реакций является совокупностью нескольких последовательных (а иногда и параллельных) элементарных реакций, каждая из которых может принадлежать к любой из указанных выше кинетических групп. Это обстоятельство неизбежно осложняет кинетику процесса в целом. В простейшем случае, если одна из элементарных реакций протекает значительно медленнее остальных, наблюдаемый кинетический закон будет соответствовать именно этой реакции. Если же скорости отдельных стадий сравнимы, экспериментальная кинетика может быть еще более осложнена.

Вследствие многостадийности большинства химических процессов даже случайное совпадение наблюдаемого кинетического закона с законом мономолекулярной, бимолекулярной и т. д. реакций еще не может служить доказательством подлинности того или иного механизма реакции. Поэтому для характеристики кинетики экспериментально изучаемых процесов вводится понятие *порядок реакции*, принципиально отличное от понятия *молекулярность*.

Порядок химической реакции по данному веществу — это число, равное степени n_i, в которой концентрация этого вещества входит в кинетическое уравнение

реакции (I, 2). Сумма показателей степеней $n_1 + n_2 + \ldots + n_n$, в которых концентрации всех исходных веществ входят в кинетическое уравнение (I, 2), определяет *порядок реакции в целом.*

Вследствие сложности большинства химических процессов порядок реакции лишь в некоторых случаях оказывается таким, каким его следовало бы ожидать на основании стехиометрического уравнения реакции. В виде случайного совпадения это справедливо лишь для простых реакций, например для реакции разложения нитрозилхлорида или синтеза иодистого водорода:

$$2NOCl = 2NO + Cl_2; \quad H_2 + I_2 = 2HI$$

Обычно же порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью и не соответствует стехиометрическому уравнению. Так, синтез бромистого водорода

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

согласно стехиометрическому уравнению должен был бы протекать как реакция второго порядка. Но поскольку этот процесс является сложным, по крайней мере пятистадийным, механизм протекания его также весьма сложен. Скорость реакции оказывается прямо пропорциональной первой степени концентрации водорода (по водороду — реакция первого порядка), дробной степени концентрации брома и обратно пропорциональной концентрации бромистого водорода. Таким образом, стехиометрически простой процесс кинетически оказывается реакцией дробного порядка. Реакция

$$6FeCl_2 + KClO_3 + 6HCl = 6FeCl_3 + KCl + 3H_2O$$

согласно стехиометрическому уравнению должна быть 13-го порядка, однако кинетически она удовлетворяет уравнению реакции третьего порядка. Подобных примеров можно привести очень много.

Таким образом, порядок реакции характеризует формально-кинетическую зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, а молекулярность — элементарный механизм отдельных стадий сложного процесса. Эти понятия совпадают только для простых по механизму реакций.

Кинетика реакций в статических условиях

Одним из методов изучения кинетики химических реакций является проведение реакции в замкнутом сосуде, т. е. при постоянном объеме. Такие условия в отличие от условий, при которых реагирующая смесь непрерывным потоком пропускается через реакционное пространство, называются *статическими.*

§ 4. Необратимая реакция первого порядка

Примерами реакций первого порядка могут служить реакция разложения азометана

$$CH_3N_2CH_3 \longrightarrow C_2H_6 + N_2$$

реакция разложения пятиокиси азота

$$2N_2O_5 \longrightarrow O_2 + 2N_2O_4$$

реакция разложения диметилового эфира

$$CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

и др.

Кинетическое уравнение реакции первого порядка можно вывести следующим образом. Пусть в начальный момент времени имеется *a моль* исходного вещества А. Если к моменту времени t прореагировало x *моль* вещества, то в смеси осталось $(a-x)$ *моль*. Тогда концентрация вещества А в момент времени t равна

$$c_A = \frac{a-x}{V} \qquad (I, 7)$$

где V — объем системы.

Согласно определению скорость реакции первого порядка прямо пропорциональна концентрации реагирующего вещества в первой степени. Следовательно, из основного кинетического уравнения (I, 2) с учетом уравнения (I, 5) получим

$$-\frac{d(a-x)}{V\,dt} = \frac{k}{V}(a-x) \qquad (I, 8)$$

Сократив обе части уравнения на V, будем иметь

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \qquad (I, 8a)$$

Это и есть дифференциальное уравнение скорости необратимой реакции первого порядка. Разделив переменные, получим

$$\frac{dx}{a-x} = k\,dt \qquad (I, 9)$$

После интегрирования получим

$$-\ln(a-x) = kt + C \qquad (I, 10)$$

Постоянную интегрирования C можно найти, подставив начальные условия ($t = 0$; $x = 0$) в выражение (I, 10):

$$-\ln a = C \qquad (I, 11)$$

Подставив выражение (I, 11) в уравнение (I, 10) и решив последнее относительно k, получим

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} \qquad (I, 12)$$

Выражение (I, 12) путем деления числителя и знаменателя дроби, стоящей под знаком логарифма, на объем (при условии, что он постоянен) можно переписать:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \qquad \text{(I, 12a)}$$

где c_0 — исходная концентрация реагирующего вещества; c — концентрация этого вещества к моменту времени t.

Как видно из выражений (I, 12) и (I, 12а), величина k имеет размерность обратного времени t^{-1}.

Следовательно, константу скорости реакции первого порядка можно выражать в *сек*$^{-1}$, *мин*$^{-1}$ или *ч*$^{-1}$.

Выражение (I, 12а) использовано при расчете константы скорости реакции разложения гексафенилэтана (табл. I, 1, графа 4),

Таблица 1,1. **Расчет константы скорости разложения гексафенилэтана, растворенного в хлороформе**

t, *мин*	c, относительная концентрация	$k \cdot 10$, *мин*$^{-1}$		t, *мин*	c, относительная концентрация	$k \cdot 10$, *мин*$^{-1}$	
		$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot \frac{1}{c_{\text{средн.}}}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$			$-\frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot \frac{1}{c_{\text{средн.}}}$	$\frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$
0,00	1,000			3,78	0,442	2,19	2,16
0,15	0,970	2,03	2,03	5,67	0,294	2,16	2,16
0,43	0,912	2,24	2,13	6,69	0,235	2,11	2,11
0,75	0,854	2,08	2,10	8,68	0,147	—	2,20
2,70	0,559	—	2,15	10,88	0,088	2,45	2,23
3,20	0,500	1,94	2,16	14,90	0,030	3,00	2,30

растворенного в хлороформе:

$$(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 \longrightarrow 2(C_6H_5)_3C$$

В графе 3 приведены значения константы скорости, рассчитанные по уравнению скорости реакции первого порядка, записанному следующим образом:

$$-\frac{\Delta c}{\Delta t} = k c_{\text{средн}} \qquad \text{(I, 13)}$$

Освободившись в выражении (I, 12) от логарифма, получим

$$\frac{a}{a - x} = e^{kt} \qquad \text{(I, 14)}$$

откуда

$$a - x = ae^{-kt} \qquad \text{(I, 15)}$$

и

$$x = a(1 - e^{-kt}) \qquad \text{(I, 16)}$$

По уравнению (I, 15) можно определить количество $(a - x)$ вещества А, непрореагировавшее к моменту времени t, а по уравнению (I, 16) — количество x этого вещества, прореагировавшее к моменту времени t или, другими словами, количество вещества В, образовавшегося к моменту времени t.

На рис. I, 1 зависимости прореагировавшего x и оставшегося $a - x$ количества исходного вещества А от времени показаны графически. Из рисунка и из уравнений (I, 15) и (I, 16) видно, что полное исчезновение исходного вещества произойдет через бесконечно большой промежуток времени. В практических расчетах за конец реакции принимается тот момент, когда аналитическим способом исходное вещество обнаружить невозможно. Время, соответствующее точке пересечения кривых, обозначено через τ. Очевидно, что в точке пересечения

$$a - x = x \quad \text{или} \quad x = \frac{a}{2} \qquad (I, 17)$$

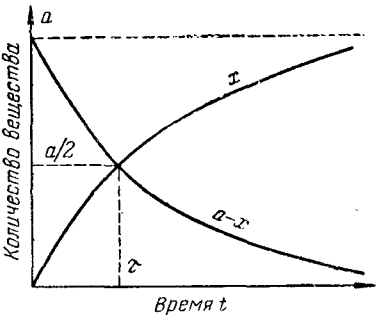


Рис. I, 1. Изменение количества оставшегося и образующегося вещества со временем для мономолекулярной реакции.

т. е. к моменту времени τ прореагирует половина исходного вещества. Поэтому время τ называется *временем полураспада*. Учитывая равенство (I, 17), из уравнений (I, 15) и (I, 16) получим

$$ae^{-k\tau} = a(1 - e^{-k\tau})$$

или

$$2e^{-k\tau} = 1$$

откуда

$$e^{k\tau} = 2$$

или

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \qquad (I, 18)$$

Таким образом, время полураспада не зависит от количества исходного вещества. Это понятно для простых мономолекулярных реакций, так как превращение молекул в этих реакциях является спонтанным (не зависящим от присутствия остальных).

Величина, обратная константе скорости мономолекулярной реакции (простой реакции первого порядка), характеризует среднюю продолжительность жизни отдельных молекул. Действительно, среднюю продолжительность жизни отдельной молекулы можно

найти, если считать, что

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^\infty t\,dN}{N_0} \qquad \text{(I, 19)}$$

где t — время жизни отдельной молекулы; N_0 — общее число молекул.

Но

$$dN = kN\,dt \qquad \text{(I, 20)}$$

откуда

$$N = N_0 e^{-kt} \qquad \text{(I, 21)}$$

поэтому

$$dN = kN_0 e^{-kt}\,dt \qquad \text{(I, 22)}$$

Подставив выражение (I, 22) в уравнение (I, 19) и взяв интеграл в уравнении (I, 19) по частям ($t = u$ и $e^{-kt}dt = dv$), получим

$$\bar{\tau} = k\int_0^\infty te^{-kt}\,dt = k\left[-t\frac{1}{k}e^{-kt}\right]_0^\infty - k\int_0^\infty \frac{1}{k}e^{-kt}\,dt = -\frac{1}{k}e^{-kt}\Big|_0^\infty = \frac{1}{k} \qquad \text{(I, 23)}$$

Из уравнения (I, 23) следует, что средняя продолжительность жизни одной молекулы есть величина, обратная константе скорости мономолекулярной реакции.

§ 5. Необратимая реакция второго порядка

Примером реакции второго порядка в растворе может служить омыление эфира щелочью:

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH.$$

В общем виде необратимая реакция второго порядка описывается стехиометрическим уравнением

$$A + B \longrightarrow C + D + \ldots$$

Пусть в момент времени $t = 0$ имеется a *моль* вещества A и b *моль* вещества B. Пусть к моменту времени t прореагирует x *моль* вещества A. Из уравнения реакции ясно, что при этом прореагирует и x *моль* вещества B, т. е. к моменту времени t останутся непрореагировавшими $a - x$ *моль* вещества A и $b - x$ *моль* вещества B. Если объем системы обозначить через V, то скорость реакции согласно уравнениям (I, 2) и (I, 5) можно записать следующим образом:

$$-\frac{d(a-x)}{V\,dt} = k'\frac{a-x}{V}\cdot\frac{b-x}{V} \qquad \text{(I, 24)}$$

Сократив обе части уравнения на V и продифференцировав, получим

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{V}(a-x)(b-x) \qquad (I, 25)$$

Если объем V системы постоянен, то его можно ввести в константу, т. е.

$$\frac{k'}{V} = k \qquad (I, 26)$$

Тогда уравнение (I, 25) примет вид

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \qquad (I, 27)$$

Уравнение (I, 27) и есть дифференциальное уравнение скорости необратимой реакции второго порядка. Интегрируя это уравнение с учетом начальных условий, получим

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad (I, 28)$$

Как видно из выражений (I, 28) и (I, 26), величины k' и k имеют следующие размерности:

$$[k] = T^{-1}M^{-1} \qquad (I, 29)$$

$$[k'] = T^{-1}M^{-1}L^3 \qquad (I, 30)$$

где T — время; M — масса; L — длина.

Таблица 1,2. **Кинетика реакции омыления изопропилацетата щелочью при 25 °С**

a=0,02270 *моль/л*; b=0,03140 *моль/л*

t, *мин*	*a*−*x*	*b*−*x*	*k'*, *л/(моль·сек)*
0	0,01874	0,02744	—
3	0,01664	0,02534	1,49
4	0,01432	0,02302	1,57
8	0,01092	0,01962	1,60
16	0,00681	0,01551	1,70
20	0,00424	0,01294	1,68
31	0,00245	0,01115	1,48
41	0,00144	0,01014	1,23
		Среднее=1,54	

В табл. (I, 2) приведены данные, характеризующие кинетику реакции омыления изопропилацетата щелочью при 25 °С:

$$CH_3COOCH(CH_3)_2 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + (CH_3)_2CHOH$$

Если исходные количества веществ A и B будут равны, т. е. $a = b$, то дифференциальное уравнение скорости, как нетрудно видеть, запишется так:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2 \qquad (I, 31)$$

Разделив переменные и проинтегрировав в пределах от 0 до t и от 0 до x, получим

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a - x)} \qquad (I, 32)$$

Когда количество прореагировавшего вещества будет равно половине исходного, т. е. когда $x = a/2$, значение t будет равно τ, т. е. времени полураспада. Подставив эти величины в уравнение (I, 32), получим

$$\tau = \frac{1}{ka} \qquad (I, 33)$$

т. е. время полураспада для реакции второго порядка обратно пропорционально количеству исходного вещества.

Подставив в уравнение (I, 33) значение k из выражения (I, 26) и учитывая, что $a/V = c_0$, можно написать:

$$\tau = \frac{1}{k'c_0} \qquad (I, 34)$$

§ 6. Необратимая реакция n-го порядка

В общем случае стехиометрическое уравнение реакции n-го порядка имеет вид

$$A_1 + A_2 + \ldots + A_n \longrightarrow A_1' + A_2' + \ldots + A_n' \qquad (I, 35)$$

Если реакция протекает при условии, что объем V постоянен и число молей каждого из веществ, участвующих в реакции, в исходный момент времени одинаково, то дифференциальное уравнение скорости будет иметь вид

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n \qquad (I, 36)$$

где

$$k = \frac{k'}{V^{n-1}} \qquad (I, 37)$$

Как видно из выражения (1,37), величина k зависит от общего объема системы. Так как при постоянной температуре объем идеального газа (по закону

Бойля — Мариотта) обратно пропорционален давлению, то [см. уравнение (I,37)] количество вещества, реагирующего в единицу времени, для реакции в газах прямо пропорционально давлению в степени, на единицу меньшей, чем порядок реакции. Следовательно, для реакций первого порядка количество вещества, реагирующего в единицу времени, не зависит от общего давления; для реакций второго порядка это количество прямо пропорционально общему давлению, а для реакций третьего порядка — прямо пропорционально квадрату общего давления и т. д.

Разделив переменные и проинтегрировав соответственно в пределах от 0 до t и от 0 до x, получим

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \frac{a^{n-1} - (a-x)^{n-1}}{a^{n-1}(a-x)^{n-1}} \qquad (I,38)$$

Подставив в уравнение (I,38) $x = a/2$ и $t = \tau$ (где τ — время полураспада), получим для τ следующее выражение:

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{n-1} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{a^{n-1}} \qquad (I,39)$$

Таким образом, время полураспада обратно пропорционально количеству исходного вещества в степени, на единицу меньшей, чем порядок реакции. Следовательно, изучая экспериментально зависимость времени полураспада от количества исходного вещества, можно определить порядок реакции. Логарифмируя выражение (I,39), получим

$$\lg \tau = \lg \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} - (n-1) \lg a \qquad (I,40)$$

В координатах $\lg \tau = f(\lg a)$ это уравнение описывает прямую (рис. I,2). Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен $\lg(2^{n-1} - 1)/k(n-1)$, а тангенс угла φ наклона прямой ($\operatorname{tg}\varphi = -n + 1$) определяет порядок реакции:

$$n = -\operatorname{tg}\varphi + 1 \qquad (I,41)$$

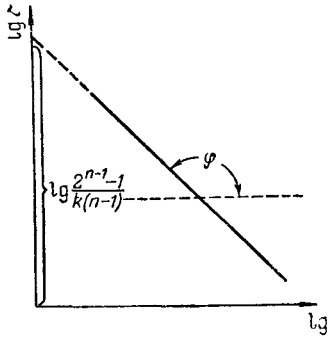


Рис. I,2. Зависимость логарифма времени полураспада τ от логарифма количества a исходного вещества A.

Порядок реакции можно определять не только по времени полураспада, но и по времени превращения любой доли исходного вещества, например одной четверти, одной трети, трех четвертей (соответственно, $\tau_{1/4}$, $\tau_{1/3}$, $\tau_{3/4}$), или даже по отношению времен полураспада к временам превращения определенной доли. Выражения, определяющие время превращения определенной доли исходного вещества в реакциях разных порядков при условии, что коли-

Таблица 1,3. **Время превращения определенной доли исходного вещества**

Порядок реакции	$\tau_{1/4}$	$\tau_{1/3}$	$\tau_{1/2}$	$\tau_{3/4}$	$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/4}}$	$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}}$	$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{3/4}}$
1	$\frac{1}{k}\ln\frac{4}{3}$	$\frac{1}{k}\ln\frac{3}{2}$	$\frac{1}{k}\ln 2$	$\frac{1}{k}\ln 4$	2,4	1,7	0,5
2	$\frac{1}{3k'c_0}$	$\frac{1}{2k'c_0}$	$\frac{1}{k'c_0}$	$\frac{3}{k'c_0}$	3	2	0,33
3	$\frac{7}{18k'^2c_0^2}$	$\frac{5}{8k'^2c_0^2}$	$\frac{3}{2k'^2c_0^2}$	$\frac{15}{2k'^2c_0^2}$	3,86	2,4	0,20
n	$\frac{\left(\frac{4}{3}\right)^{n-1}-1}{(n-1)k'c_0^{n-1}}$	$\frac{\left(\frac{3}{2}\right)^{n-1}-1}{(n-1)k'c_0^{n-1}}$	$\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k'c_0^{n-1}}$	$\frac{4^{n-1}-1}{(n-1)k'c_0^{n-1}}$	$\frac{2^{n-1}-1}{\left(\frac{4}{3}\right)^{n-1}-1}$	$\frac{2^{n-1}-1}{\left(\frac{3}{2}\right)^{n-1}-1}$	$\frac{2^{n-1}-1}{4^{n-1}-1}$

чества молей всех исходных веществ одинаковы, приведены в табл. (I, 3).

§ 7. Обратимая реакция первого порядка

Примером обратимых реакций первого порядка могут служить реакции взаимного превращения изомеров, например *d*-ментон$\rightleftarrows$ $\rightleftarrows$*l*-ментон. или тиоцианат аммония$\rightleftarrows$тиомочевина [$NH_4NCS \rightleftarrows (NH_2)_2CS$].

В общем случае стехиометрическое уравнение обратимой реакции первого порядка имеет вид

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$$

Реакция одновременно протекает в двух противоположных направлениях, поэтому скорость такой реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций, каждая из которых является реакцией первого порядка, т. е.

$$-\frac{d(a-x)}{dt} =$$

$$= k_1(a-x) - k_2(b+x) \quad (I, 47)$$

где a и b — соответственно исходное количество вещества A и B, *моль*; x — количество вещества A, прореагировавшее к моменту времени t, *моль*.

Это следует из *принципа независимости* (принципа сосуществования) прямой и обратной реакций. Согласно этому принципу если в системе одновременно протекает несколь-

ко реакций, то каждая из них независима от остальных и скорость ее прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ. Конечное изменение концентрации данного вещества является результатом всех независимых изменений. Этот принцип был проверен экспериментально. Оказалось, что опытные данные и результаты расчетов по теоретическим уравнениям для обратимых, параллельных и последовательных реакций хорошо совпадают.

Дифференцируя уравнение (I,42), получаем

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 (b + x) \qquad (I, 43)$$

После преобразования уравнения (I, 43) будем иметь

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x \right) \qquad (I, 44)$$

Пусть

$$\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = L \qquad (I, 45)$$

тогда выражение (I, 44) примет вид

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) (L - x) \qquad (I, 46)$$

Разделив переменные, получим

$$\frac{dx}{L - x} = (k_1 + k_2)\, dt \qquad (I, 47)$$

Проинтегрировав это выражение в пределах соответственно от 0 до x и от 0 до t и решив его относительно $k_1 + k_2$, получим

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{L}{L - x} \qquad (I, 48)$$

Следовательно, для нахождения суммы констант скоростей прямой и обратной реакций надо знать величину L, которую можно найти, разделив числитель и знаменатель в уравнении (I, 45) на k_2 и приняв во внимание, что

$$\frac{k_1}{k_2} = K \qquad (I, 49)$$

где K — константа равновесия (см. т. I, гл. VIII, § 2,7).

В результате получим

$$\frac{Ka - b}{1 + K} = L \qquad (I, 50)$$

Следовательно, для нахождения величины L необходимо знать константу равновесия данной реакции.

Скорости прямой и обратной реакций в момент равновесия одинаковы, поэтому

$$\frac{dx}{dt} = 0 \qquad (I, 51)$$

Подставив выражение (I, 51) в уравнение (I, 43) и отметив количество вещества A, прореагировавшее к моменту равновесия, индексом ∞, получим

$$k_1 (a - x_\infty) - k_2 (b + x_\infty) = 0 \qquad (I, 52)$$

Отсюда

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} \qquad (I, 53)$$

Зная числовое значение L, можно по уравнению (I, 48) рассчитать сумму констант скоростей $k_1 + k_2$, а, кроме того, зная числовое значение константы равновесия и учитывая, что она равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций, можно рассчитать каждую константу скорости в отдельности.

Иногда обратимую реакцию первого порядка формально удобно рассматривать как необратимую. Для этого можно считать, что к концу реакции прореагирует x_∞ исходного вещества. Тогда дифференциальное уравнение скорости реакции будет иметь вид

$$\frac{dx}{dt} = k (x_\infty - x) \qquad (I, 54)$$

Разделив переменные и проинтегрировав соответственно в пределах от 0 до x и от 0 до t, получим

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} \qquad (I. 55)$$

Как видно из уравнений (I, 46) и (I, 54)

$$L = x_\infty \qquad (I, 56)$$

и

$$k = k_1 + k_2 \qquad (I, 57)$$

В табл. I, 4 приведены данные о кинетике реакции изомеризации β-оксикротонового эфира в ацетоуксусный эфир

$$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH—COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$$

протекающий при 25 °C.

Таблица 1,4. **Кинетика реакции изомеризации β-оксикротонового эфира в ацетоуксусный эфир при 25 °С**

a=1 *моль*; x_∞=0,922 *моль*

t, ч	$1-x$, моль	$x_\infty-x$, моль	$k\cdot10^4$, $ч^{-1}$	t, ч	$1-x$, моль	$x_\infty-x$, моль	$k\cdot10^4$, $ч^{-1}$
0	0,366	0,288	—	333,3	0,130	0,052	47
71,8	0,277	0,199	47	383,5	0,121	0,043	46
145,5	0,215	0,137	47	478,3	0,106	0,028	45
215,8	0,174	0,096	47	506,0	0,100	0,022	47
264,3	0,152	0,074	47				

Таблица подтверждает принцип независимости одновременно протекающих реакций.

§ 8. Обратимая реакция второго порядка

Типичным примером такой реакции может служить реакция гидролиза сложного эфира или обратная ей реакция этерификации:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + C_2H_5OH$$

В общем виде эту реакцию можно записать так:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

Так же, как в предыдущем случае, скорость реакции будет равна разности скоростей прямой и обратной реакций, т. е.

$$-\frac{d(a-x)}{V\,dt} = k_1' c_A c_B - k_2' c_C c_D \qquad (I, 58)$$

где a — исходное число молей вещества А; x — число молей вещества А, прореагировавших к моменту времени t; V — объем системы; k_1' и k_2' — константы скоростей прямой и обратной реакций; c_i — концентрация реагирующих веществ к моменту времени t.

После дифференцирования получаем

$$\frac{dx}{V\,dt} = k_1' c_A c_B - k_2' c_C c_D \qquad (I, 59)$$

Рассмотрим наиболее простой случай, когда числа молей исходных веществ в начальный момент времени $t = 0$ одинаковы и равны величине a, а количества молей конечных веществ равны нулю. Тогда выражение (I, 59) примет вид

$$\frac{dx}{V\,dt} = k_1' \frac{(a-x)^2}{V^2} - k_2' \frac{x^2}{V^2} \qquad (I, 60)$$

Сократив обе части уравнения на величину V, получим

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 - k_2'x^2 \qquad (I,61)$$

где $k_1 = k_1'/V$; $k_2 = k_2'/V$.

В результате алгебраических преобразований будем иметь

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2)\left(x^2 - 2\frac{k_1 a}{k_1 - k_2}x + \frac{k_1 a^2}{k_1 - k_2}\right) \qquad (I,62)$$

Выражение в скобках можно представить как произведение двух двучленов. Тогда

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2)(m_1 - x)(m_2 - x) \qquad (I,63)$$

где m_1 и m_2 — корни квадратного уравнения, которое, как видно из (I,62), можно записать так:

$$x^2 - \frac{2aK}{K-1}x + \frac{a^2K}{K-1} = 0 \qquad (I,64)$$

где $K = k_1/k_2$ — константа равновесия.

Корни уравнения (I,64) равны

$$m_{1,2} = \frac{a(K \pm \sqrt{K})}{K-1} \qquad (I,65)$$

Разделив переменные в уравнении (I,63) и проинтегрировав его, получим

$$k_1 - k_2 = \frac{1}{t}\cdot\frac{1}{m_1 - m_2}\ln\frac{m_2(m_1 - x)}{m_1(m_2 - x)} \qquad (I,66)$$

Зная константу равновесия K, можно найти константы скоростей прямой k_1 и обратной k_2 реакций.

§ 9. Параллельные реакции

Иногда исходные вещества реагируют одновременно в нескольких направлениях. Например, при нитровании фенола образуются три изомера: *о*-, *м*- и *п*-нитрофенол; при нагревании бертолетовой соли одновременно протекают две реакции:

$$6KClO_3 \begin{cases} \longrightarrow 2KCl + 3O_2 \\ \longrightarrow 3KClO_4 + KCl \end{cases}$$

Такие реакции называются *параллельными*. Рассмотрим простейший случай двух параллельных необратимых мономолекулярных реакций

$$A \longrightarrow B \qquad A \longrightarrow C$$

Скорость первой реакции

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 (a - x) \qquad (I, 67)$$

второй

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 (a - x) \qquad (I, 68)$$

где x_1 и x_2 — соответственно число молей веществ B и C, образовавшихся к моменту времени t; $x = x_1 + x_2$ — общее число молей вещества A, прореагировавших к моменту времени t; k_1 и k_2 — константы скоростей первой и второй реакций.

Скорость превращения вещества A по двум направлениям будет равна сумме скоростей превращения по каждому из направлений, т. е.

$$\frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = \frac{dx}{dt} \qquad (I, 69)$$

Пользуясь выражениями (I, 67), (I, 68) и (I, 69), получим

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) + k_2 (a - x) \qquad (I, 70)$$

или

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) (a - x) \qquad (I, 71)$$

После интегрирования этого уравнения будем иметь

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \qquad (I, 72)$$

Это уравнение отличается от аналогичного уравнения (I, 12) для реакции первого порядка тем, что в уравнении (I, 72) стоит сумма констант скоростей обеих параллельных реакций. В случае трех параллельных реакций первого порядка в правой части уравнения будет стоять сумма трех констант.

Для двух параллельных необратимых реакций второго порядка получим уравнение

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2) (a - x) (b - x) \qquad (I, 73)$$

интегрирование которого дает

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{(a - b) t} \ln \frac{b (a - x)}{a (b - x)} \qquad (I, 74)$$

Уравнения (I, 72) и (I, 74) дают возможность определить сумму констант скоростей. Если же нужно найти каждую константу в отдельности, необходимо еще одно уравнение, в которое входили бы эти константы. Метод получения такого уравнения покажем на

примере двух параллельных необратимых реакций первого порядка. Разделив выражение (I,67) на выражение (I,68), получим

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (I,75)$$

После интегрирования этого уравнения в пределах соответственно от 0 до x_1 и от 0 до x_2 будем иметь

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (I,76)$$

Определив в некоторый момент времени количества веществ B и C, равные x_1 и x_2, получим отношение констант скоростей обеих параллельных реакций и, следовательно, решив совместно уравнения (I,76) и(I,72), получим возможность рассчитать каждую константу в отдельности.

§ 10. Последовательные реакции

Последовательные реакции — это реакции с *промежуточными стадиями.* Примеров таких реакций можно привести много. Большинство реакций протекает через промежуточные стадии. Правда, характер промежуточных веществ из-за экспериментальных трудностей не всегда удается установить. К последовательным реакциям относятся, в частности, реакции омыления эфиров двухосновных кислот щелочью, например янтарно-этилового эфира едким натром

$$C_2H_4(COOC_2H_5)_2 + H_2O + 2NaOH \longrightarrow C_2H_4\begin{matrix}COOC_2H_5\\COONa\end{matrix} + C_2H_5OH + NaOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_2H_4(COONa)_2 + 2C_2H_5OH$$

или гидролиз эфира оксикислоты в присутствии кислот с последующим образованием лактона, например

$$CH_2(OH)CH_2COOC_2H_5 \longrightarrow CH_2(OH)CH_2COOH + C_2H_5OH$$

$$\downarrow$$

$$CH_2CH_2CO \quad + H_2O$$
$$|\quad\quad|$$
$$\quad O$$

К последовательным следует отнести и реакцию термического крекинга углеводородов, которая протекает с последовательным превращением высокомолекулярных углеводородов во все более низкомолекулярные. Последние при высоких температурах превращаются в газообразные углеводороды (метан, этан) и в высокомолекулярные углеводороды, бедные водородом, получившие название «кокса».

Рассмотрим сначала наиболее простой случай двух последовательных мономолекулярных реакций, когда из 1 *моль* вещества А образуется 1 *моль* вещества В, а из 1 *моль* вещества В образуется 1 *моль* вещества С.

Пусть в начальный момент времени $t = 0$ имеется a *моль* вещества А, а к моменту времени t осталось $a - x$ *моль* вещества А и появилось $x - y$ *моль* вещества В и y *моль* вещества С.

Тогда, пользуясь уравнением (I, 8а), можно написать:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) \tag{I, 77}$$

После интегрирования этого уравнения будем иметь

$$a - x = ae^{-k_1 t} \tag{I, 78}$$

Скорость превращения вещества В

$$\frac{d(x - y)}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 (x - y) \tag{I, 79}$$

Подставив выражение (I, 78) в уравнение (I, 79), получим

$$\frac{d(x - y)}{dt} = k_1 ae^{-k_1 t} - k_2 (x - y) \tag{I, 80}$$

или

$$\frac{d(x - y)}{dt} + k_2 (x - y) = k_1 ae^{-k_1 t} \tag{I, 81}$$

Решив дифференциальное уравнение (I, 81), будем иметь

$$x - y = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{I, 82}$$

$$y = a \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}\right) \tag{I, 83}$$

Подробно ход решения рассмотрен ниже.

Обозначим $x - y = z$. Тогда выражение (1,81) примет вид:

$$\frac{dz}{dt} + k_2 z = k_1 ae^{-k_1 t} \tag{I, 84}$$

Приравняв левую часть уравнения нулю, получим

$$\frac{dz}{dt} + k_2 z = 0 \tag{I, 85}$$

Разделив переменные и проинтегрировав полученное выражение, будем иметь

$$\ln z = -k_2 t + \ln E \tag{I, 86}$$

или

$$z = Ee^{-k_2 t} \tag{I, 86а}$$

где E — постоянная интегрирования уравнения (1,85).

Так как в правой части уравнения (1,84) стоит не нуль, а $f(t)$, то и величину E в уравнении (1,86а) будем рассматривать как функцию времени. Продифференцировав уравнение (1,86а) по t, получим

$$\frac{dz}{dt} = -k_2Ee^{-k_2t} + e^{-k_2t}\frac{dE}{dt} \qquad (I, 87)$$

Подставив выражения (1,86а) и (1,87) в уравнение (1,84), получим

$$-k_2Ee^{-k_2t} + e^{-k_2t}\frac{dE}{dt} + k_2Ee^{-k_2t} = k_1ae^{-k_1t} \qquad (I, 88)$$

или

$$\frac{dE}{dt} = \frac{k_1ae^{-k_1t}}{e^{-k_2t}} \qquad (I, 89)$$

или

$$dE = k_1ae^{(k_2-k_1)t}\,dt \qquad (I, 90)$$

откуда (после интегрирования)

$$E = \frac{k_1}{k_2 - k_1}ae^{(k_2-k_1)t} + C \qquad (I, 91)$$

Подставим выражение (1,91) в уравнение (1,86а), тогда

$$z = \frac{k_1}{k_2 - k_1}ae^{(k_2-k_1)t}e^{-k_2t} + Ce^{-k_2t} \qquad (I, 92)$$

или

$$z = \frac{k_1}{k_2 - k_1}ae^{-k_1t} + Ce^{-k_2t} \qquad (I, 93)$$

Но при $t = 0$ величина z также равна нулю. Следовательно

$$C = -\frac{k_1}{k_2 - k_1}a \qquad (I, 94)$$

Подставив выражение (1,94) в уравнение (1,93) и возвращаясь к прежним обозначениям, получим

$$x - y = a\left(\frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_1t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_2t}\right) \qquad (I, 95)$$

или

$$x - y = a\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \qquad (I, 96)$$

Подставим в уравнение (1,96) значение x из уравнения (1,78). Тогда

$$y = a(1 - e^{-k_1t}) - a\frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \qquad (I, 97)$$

или

$$y = a\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}e^{-k_1t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1}e^{-k_2t}\right) \qquad (I, 98)$$

На рис. I, 3 показаны кривые, отвечающие уравнениям (I, 82), (I, 78) и (I, 83). Кривая $(x - y)$ изменения количества промежуточного вещества B во времени имеет максимум при $t_{макс}$, при ко-

тором получается наибольшее количество вещества B. Значение $t_{макс}$ найдем из условия экстремума

$$\frac{d(x-y)}{dt}=0 \qquad (I, 99)$$

Дифференцируя уравнение (I, 82), получим

$$\frac{d(x-y)}{dt}=a\frac{k_1}{k_2-k_1}(-k_1e^{-k_1t}+k_2e^{-k_2t}) \qquad (I, 100)$$

Приравняв производную нулю, будем иметь

$$k_1e^{-k_1t_{макс}}=k_2e^{-k_2t_{макс}} \qquad (I, 101)$$

После логарифмирования получим

$$t_{макс}=\frac{\ln k_1-\ln k_2}{k_1-k_2} \qquad (I, 102)$$

Обозначим

$$\frac{k_2}{k_1}=r, \quad \text{т. е.} \quad k_2=k_1r. \qquad (I, 103)$$

Подставим выражение (I, 103) в уравнение (I, 102). Тогда

$$t_{макс}=\frac{\ln r}{(r-1)k_1} \qquad (I, 104)$$

Подставив это значение $t_{макс}$ в уравнение (I, 82), получим

$$(x-y)_{макс}=\frac{a}{1-r}\left(e^{-r\frac{\ln r}{r-1}}-e^{-\frac{\ln r}{r-1}}\right) \qquad (I, 105)$$

Наибольшее количество промежуточного вещества B зависит не от абсолютных значений скоростей обеих реакций, а только от отношения этих скоростей. Чем больше значение k_2/k_1, тем больше ордината максимума кривой $x-y=f(t)$ (см. рис. I, 3) и тем ближе этот максимум к началу реакции.

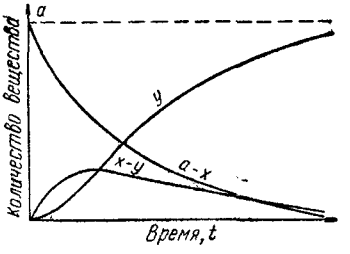


Рис. I, 3. Измененне количества реагнрующих веществ со временем для последовательной реакцнн первого порядка ($k_1=2k_2$).

Кривая $y=f(t)$, характеризующая накопление конечного продукта C во времени, имеет точку перегиба. Точка перегиба этой кривой совпадает с точкой максимума на кривой $x-y=f(t)$. Точка перегиба кривой $y=f(t)$ указывает на то, что вещество C образуется с начальным ускорением. Расчеты показывают, что при малых значениях отношения k_1/k_2 кривая y вначале практически совпадает с осью абсцисс, т. е. вещество C в течение некоторого промежутка времени после начала реакции аналитическн обнаружить нельзя. Этот промежуток времени

получил название *периода индукции*. Если $k_1 < k_2$, то через достаточно большой промежуток времени

$$e^{-k_2 t} \ll e^{-k_1 t}$$

Следовательно, в выражении (I, 82) второй член в скобках можно отбросить. Тогда

$$x - y = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \qquad \text{(I, 106)}$$

Так как $ae^{-k_1 t} = a - x$, то

$$x - y = \frac{(a - x)\, k_1}{k_2 - k_1} \qquad \text{(I, 107)}$$

или

$$\frac{x - y}{a - x} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \qquad \text{(I, 108)}$$

т. е. отношение количеств веществ B и A через определенный промежуток времени после начала реакции становится постоянным и в течение некоторого промежутка времени практически не изменяется. Другими словами, количества веществ A и B убывают в одинаковой степени. Такое состояние называется *переходным* равновесием.

Если $k_1 \ll k_2$, то

$$\frac{x - y}{a - x} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \qquad \text{(I, 109)}$$

где τ_2 и τ_1 — времена полураспада веществ B и A.

Равновесие, отвечающее уравнению (I, 109), называется *вековым*.

Кроме того, при $k_1 \ll k_2$ уравнение (I, 83) принимает вид

$$y = a(1 - e^{-k_1 t}) \qquad \text{(I, 110)}$$

так как третьим слагаемым в скобках и значением k_1 в знаменателе второго слагаемого можно пренебречь. Следовательно, такая реакция протекает как реакция первого порядка. Только в самом начале реакции скорость отклоняется от скорости, описываемой уравнением для простой мономолекулярной реакции.

Опыт показывает, что кинетику таких реакций можно описывать уравнением реакции первого порядка, если не учитывать начальный период протекания реакции. Это объясняется тем, что большинство реакций относится к последовательным, в которых конечная стадия протекает значительно быстрее, чем промежуточные.

Для более сложного процесса

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D$$

добавляется еще одно уравнение для скорости превращения вещества C:

$$\frac{d(y-z)}{dt} = k_2(x-y) - k_3(y-z) \qquad \text{(I, 111)}$$

где $y-z$ — число молей вещества C в момент времени t.

Заменив $(x-y)$ его значением из уравнения (I, 82), получим

$$\frac{d(y-z)}{dt} + k_3(y-z) = a\frac{k_1k_2}{k_2-k_1}(e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \qquad \text{(I, 112)}$$

После интегрирования этого уравнения будем иметь

$$y - z = a(C_1e^{-k_1t} + C_2e^{-k_2t} + C_3e^{-k_3t}) \qquad \text{(I, 113)}$$

где

$$C_1 = \frac{k_1k_2}{(k_2-k_1)(k_3-k_1)}$$

$$C_2 = \frac{k_1k_2}{(k_1-k_2)(k_3-k_2)}$$

$$C_3 = \frac{k_1k_2}{(k_1-k_3)(k_2-k_3)}$$

Так же просто решается задача при большем количестве звеньев реакции. Для реакций более высокого порядка интегрирование получающихся уравнений не всегда возможно.

§ 11. Методы определения порядка реакции

Для определения порядка реакции в целом необходимо сначала установить порядок реакции по каждому веществу, вступающему в реакцию. Сумма порядков реакций по каждому веществу и дает порядок реакции в целом. Чтобы определить порядок реакции по данному веществу, необходимо создать такие условия, при которых в процессе реакции изменялась бы концентрация только данного вещества. Для этого концентрации всех остальных веществ — участников реакции должны быть настолько большими, чтобы изменением их во времени можно было пренебречь. Следовательно, значения этих концентраций можно ввести в константу скорости. Тогда для реакции

$$\nu_1A + \nu_2B + \nu_3C \longrightarrow \nu_4D + \nu_5E$$

протекающей при постоянном объеме, можно записать:

$$-\frac{\partial c_A}{\partial t} = k_1c_A^{n_i} \qquad \text{(I, 114)}$$

где $k_1 = kc_B^{n_2}c_C^{n_3}$; n_i — степень, в которой концентрация i-го вещества входит в уравнение реакции, определяя порядок реакции по этому веществу.

Порядок реакции по данному веществу можно определить по времени полураспада. Для этого следует провести несколько

опытов, задаваясь каждый раз исходной концентрацией данного вещества, и выяснить, как зависит время полураспада от количества исходного вещества. Как уже было сказано в § 6, время полураспада обратно пропорционально количеству или концентрации исходного вещества в степени, на единицу меньшей, чем порядок реакции. Проводя опыты с каждым веществом в отдельности, можно определить n_1, n_2 и т. д. Суммарный порядок реакции n будет равен

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_i \qquad \text{(I, 115)}$$

Этот метод особенно удобен для определения порядка реакций, протекающих между газообразными веществами.

Порядок реакции можно определить также следующим образом. Проводя, данную реакцию, берут все вещества, кроме одного, скажем А, в избытке. Реакцию повторяют дважды, задаваясь различными начальными значениями концентрации. Тогда можно записать два уравнения скорости:

$$-\frac{\partial c'_A}{\partial t} = k_1 c'^{n_1}_A \qquad \text{(I, 116)}$$

и

$$-\frac{\partial c''_A}{\partial t} = k_1 c''^{n_1}_A \qquad \text{(I, 117)}$$

Разделив выражение (I, 117) на уравнение (I, 116), получим

$$\frac{\partial c'_A/\partial t}{\partial c''_A/\partial t} = \left(\frac{c'_A}{c''_A}\right)^{n_1} \qquad \text{(I, 118)}$$

Прологарифмировав уравнение и решив его относительно n_1, будем иметь

$$n_1 = \frac{\lg\left(\partial c'_A/\partial t\right) - \lg\left(\partial c''_A/\partial t\right)}{\lg c'_A - \lg c''_A} \qquad \text{(I, 119)}$$

Дифференциалы можно заменить конечными разностями. Тогда

$$n_1 = \frac{\lg\left(\Delta c'_A/\Delta t\right) - \lg\left(\Delta c''_A/\Delta t\right)}{\lg c'_A - \lg c''_A} \qquad \text{(I, 120)}$$

Уравнение (I, 120) и позволяет определить порядок реакции по веществу А. Для этого надо определить изменение концентраций $\Delta c'_A$ и $\Delta c''_A$ за время Δt, учитывая, что задаются двумя различными исходными значениями концентрации вещества А, а концентрации всех остальных веществ выбирают очень большими, чтобы изменением их за время Δt можно было пренебречь. Значения c'_A и c''_A, входящие в знаменатель, нужно брать средними для данного про-

межутка времени. Таким же образом нужно поступать для определения порядка реакций по веществам B и C. Складывая порядки реакций по всем реагирующим веществам, найдем порядок реакции в целом.

Реакцию не обязательно оба раза начинать сначала. Определяя концентрацию данного вещества в какой-либо момент времени, можно принять один из этих моментов за нулевой, концентрацию вещества в этот момент — за исходную, а концентрацию через период времени Δt — за конечную для данного периода времени.

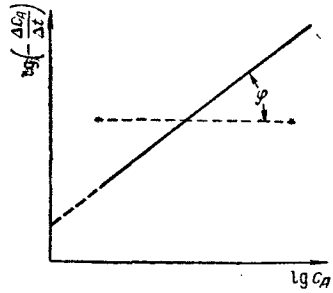


Рис. I, 4. Графическое определение порядка реакций по данному веществу.

Порядок реакции по каждому продукту можно определить из уравнения I, 114 графически (рис. I, 4). Если на вертикальной оси отложить $\lg(-\Delta c_A/\Delta t)$, а на горизонтальной $\lg c_A$, то получим прямую, тангенс угла наклона которой численно равен порядку реакции по данному веществу. Для построения такой кривой необходимо опытным путем определить среднюю скорость реакции $(-\Delta c_A/\Delta t)$ и концентрацию вещества A в каждый момент времени. Величина $(-\Delta c_A/\Delta t)$ будет соответствовать времени, отвечающему середине интервала Δt, если этот интервал достаточно мал.

§ 12. Влияние температуры на скорость реакции

В общем случае скорость химической реакции с повышением температуры увеличивается. Опыт показывает, что при повышении температуры на 10 °C скорость реакции возрастает в 2—4 раза. Для характеристики зависимости скорости химической реакции от температуры был введен *температурный коэффициент скорости реакции* γ. Этот коэффициент является отношением константы скорости химической реакции при температуре $T + 10°$ к константе скорости при температуре T, т. е.

$$\gamma = \frac{k_{T+10°}}{k_T} \qquad \text{(I, 121)}$$

В среднем этот коэффициент равен трем. Следовательно, при изменении температуры на 100 °C скорость реакции изменяется в $3^{10} = 59049$ раз. Пользуясь температурным коэффициентом скорости реакции, можно рассчитывать константы скоростей при различных температурах.

Прологарифмировав выражение (I, 121), получим

$$\lg k_{T+10°} - \lg k_T = \lg \gamma \qquad \text{(I, 122)}$$

Обозначив $\lg k_{T+10^\circ} - \lg k_T$ через $\Delta \lg k$ и разделив обе части этого уравнения на $\Delta T = 10^\circ$, получим

$$\frac{\Delta \lg k}{\Delta T} = \frac{\lg \gamma}{10} \qquad \text{(I, 123)}$$

Если считать, что в пределах 10° температурный коэффициент остается постоянным, выражение (I, 123) можно записать так:

$$\frac{d \lg k}{dT} = \frac{\lg \gamma}{10} \qquad \text{(I, 124)}$$

Проинтегрировав выражение (I, 124), получим

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{\lg \bar{\gamma}}{10} (T_2 - T_1) \qquad \text{(I, 125)}$$

где $\bar{\gamma}$ — средний температурный коэффициент в интервале температур $T_2 - T_1$.

Приведенная выше оценка зависимости скорости химической реакции от температуры носит весьма приближенный характер и имеет малую практическую ценность. Более обоснованную зависимость константы скорости химической реакции от температуры можно получить с помощью уравнения изохоры или изобары химической реакции. Без индексов, характеризующих условия протекания процесса, уравнения изохоры и изобары запишутся одинаково:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \text{(I, 126)}$$

где $K = \frac{k_1}{k_2}$ — константа химического равновесия; k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакции; ΔH — теплота химической реакции; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Подставив вместо константы равновесия отношение констант скоростей, получим

$$\frac{d \ln (k_1/k_2)}{dT} = \frac{d \ln k_1 - d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \text{(I, 127)}$$

Запишем тепловой эффект как разность двух величин:

$$\Delta H = E_1 - E_2$$

Тогда выражение (I, 127) можно переписать так:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \qquad \text{(I, 128)}$$

С точностью до постоянной величины B можно считать, что слагаемые правой и левой части попарно равны друг другу, т. е.

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + B \qquad \text{(I, 129)}$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + B \qquad \text{(I, 130)}$$

Опыт показал, что $B = 0$. Поэтому, отбрасывая индексы, в общем виде уравнения (I, 129) и (I, 130) можно записать следующим образом:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \qquad \text{(I, 131)}$$

Это уравнение, получившее название *уравнения Аррениуса*, характеризует зависимость константы скорости химической реакции k от температуры T. Величина E имеет размерность энергии и носит название *энергии активации*. Энергию активации можно определить как тот избыток энергии по

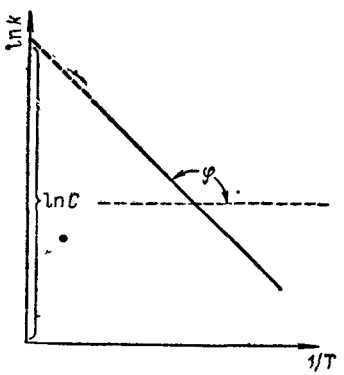


Рис. I, 5. Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.

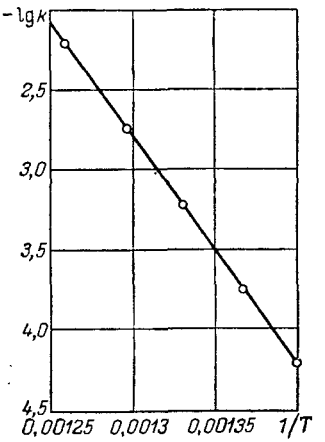


Рис. I, 6. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры для реакции дециклизации циклопропана.

сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию.

Уравнение (1,131) легко проинтегрировать. Считая, что E — величина постоянная, получим:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln C \qquad \text{(I, 132)}$$

где $\ln C$ — константа интегрирования.

Если построить зависимость в координатах $\ln k - 1/T$ (рис. I, 5), получим прямую линию. Отрезок, который отсекает эта прямая на оси ординат при $1/T = 0$, равен $\ln C$, а тангенс угла φ наклона прямой

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E}{R} \qquad \text{(I, 133)}$$

Отсюда можно определить величину энергии активации химической реакции.

Потенциируя выражение (I, 132), получим

$$k = Ce^{-E/RT} \qquad \text{(I, 134)}$$

Из этого уравнения видно, что константами, характеризующими реакцию, являются предэкспоненциальный множитель C и энергия активации E. Чем больше значение E, тем меньше (при данном C) скорость химической реакции.

На рис. I, 6 указана зависимость логарифма константы скорости от величины, обратной абсолютной температуре, для реакции дециклизации цнклопропана. Эта реакция протекает по уравнению первого порядка. Энергия активации ее равна 65 *ккал/моль*, а $\lg C = 15{,}3$. Зависимость константы скорости этой реакции от температуры можно выразить уравнением

$$k = 2 \cdot 10^{15} e^{-65\,000/RT}$$

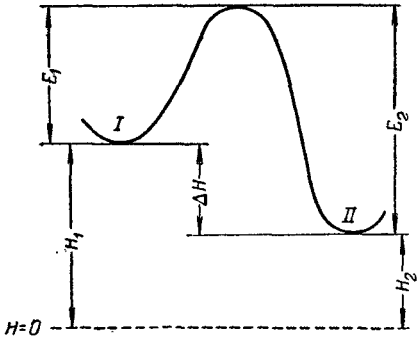


Рис. I, 7. Энергетические переходы в процессе химической реакции.

Если выражение (I, 131) проинтегрировать в пределах от T_1 до T_2, то получим

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \qquad \text{(I, 135)}$$

где k_2 — константа скорости химической реакции при температуре T_2; k_1 — то же при температуре T_1.

Таким образом, зная величину k_1 при какой-либо температуре T_1, можно вычислить k_2 при температуре T_2.

Связь энергии активации с тепловым эффектом реакции можно проиллюстрировать с помощью представления об *энергетическом барьере*. Химическую реакцию можно представить как переход системы из энергетического состояния I в энергетическое состояние II, сопровождающийся теплотой ΔH. Из рис. I, 7 видно, что переход из состояния I в состояние II возможен при затрате энергии E_1; обратный переход возможен при затрате энергии E_2. При осуществлении реакции в прямом направлении выделяется количество энергии

$$-\Delta H = E_2 - E_1 \qquad \text{(I, 136)}$$

Величина Q_p равна (по закону Гесса) разности энтальпий исходных и конечных продуктов реакции

$$-\Delta H = H_1 - H_2 \qquad \text{(I, 137)}$$

отсчитываемых от некоторого исходного значения, принятого за нулевое ($H = 0$).

§ 13*. Тепловой взрыв

Если экзотермическая реакция протекает в замкнутом объеме, то, в частном случае реакции горения, возможны процессы, при которых теплота, выделяющаяся в окружающую среду, оказывается меньше теплоты реакции. Это приводит к саморазогреву реагирующей смеси и, следовательно, к увеличению скорости реакции. Явление перехода реакции к нестационарному, прогрессивно ускоряющемуся выгоранию смеси получило название *теплового взрыва.*

Представим себе, что имеется замкнутый сосуд, заполненный горючей смесью. Пусть температура смеси T_0, концентрация c. Теплота реакции передается стенкам сосуда, а от них в окружающую среду, температура которой в начале процесса пусть также равна T_0. Характер тепловых процессов, сопровождающих горение смеси, легче всего представить графически, если по оси абсцисс откладывать температуру, а по оси ординат — количество теплоты, выделяющейся и отводимой от сосуда в единицу времени (рис. I, 8). Кривая a характеризует зависимость теплоты химической реакции, выделяющейся в единицу времени в адиабатических условиях, от температуры (которая повышается вследствие адиабатного выделения теплоты реакции). Кривая $в$ — это зависимость количества отводимой теплоты от температуры. Кривая теплоотдачи всегда имеет меньшую кривизну, чем кривая тепловыделения, и с достаточной степенью точности (в небольшом интервале температур) ее можно считать прямой. В стационарном состоянии колнчества теплоты, выделяющейся и отводимой в единицу времени, должны быть равны. Как видно из рис. I, 8, таких стационарных состояний может быть два (точки A и C), одно (точка B, кривая $в'$) или ни одного (кривая $в''$). Число стационарных состояний зависит от начальной температуры T_0. Если повышать начальную температуру, то путем параллельного переноса можно перевести кривую $в$ в положение $в'$ или $в''$. Если возможны два стационариых состояния системы, устойчивому равновесию будет соответствовать только одно из них, а именно A (см. рис. I, 8). Действительно, ниже точки A количество тепла, выделяющегося в единицу времени в результате реакции, больше, чем количество тепла, отводимого в единицу времени. Следовательно, система, приведенная в такое состояние, через некоторое время благодаря саморазогреву вновь вернется в точку A. Если система будет выведена в состояния, соответствующие точкам, расположенным выше точки A, то, как видно из рисунка, тепловыделение в сосуде в единицу времени при этом будет меньше, чем теплоотдача в окружающую среду, и, следовательно, система начнет охлаждаться и вновь вернется в состояние, характеризуемое точкой A. Если же состояние системы будет определяться точкой C, то система, выведенная из этого состояния, не сможет вернуться в него. Следовательно, состояние C является состоянием неустойчивого равновесия. Действительно, если состояние системы будет характеризоваться точками, расположенными ниже точки C, то тепловыделение будет меньше, чем теплоотдача, и реакционная система будет охлаждаться, а следовательно, и удаляться от точки C. Если же состояние системы характеризуется точками, расположенными выше точки C, тепловыделение в сосуде будет больше, чем теплоотдача, поэтому система будет разогреваться, т. е. удаляться от точки C в противоположную сторону, Если постепенно

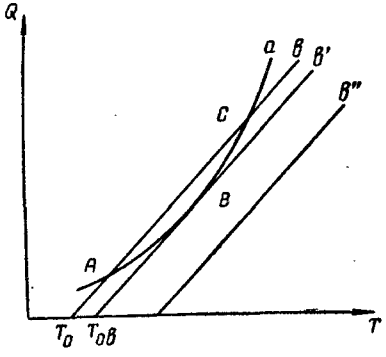


Рис. 1, 8. Зависимость количеств тепла, выделяющихся и отводимых в единицу времени от температуры.

повышать начальную температуру T_0 до $T_{0,в}$, то для системы будет возможно только одно стационарное состояние, отвечающее точке B. При начальной температуре, большей $T_{0,в}$, стационарный процесс окажется невозможным. Количество тепла, выделяющегося в единицу времени, будет больше количества тепла, отдаваемого окружающей среде, и процесс будет протекать только как нестационарный с нарастающей температурой, а следовательно, и с нарастающей скоростью. Условие, соответствующее точке B, называют *критическим условием воспламенения*. Очевидно, что условия воспламенения и, в частности, температура воспламенения зависят от природы горючей смеси, ее концентрации, материала стенок и формы сосуда, природы внешней среды, так как от всех этих факторов зависит тепловой режим процесса.

Количество тепла Q, выделяющееся в сосуде в единицу времени, равно

$$Q = v\overline{Q}V \tag{I, 138}$$

где v — скорость химической реакции; $\overline{Q}$ — тепловой эффект химической реакции; V — объем сосуда.

Скорость химической реакции можно записать как функцию температуры и концентраций реагирующих веществ:

$$v = ke^{-E/RT}w\,(c) \tag{I, 139}$$

где $w(c)$ — некоторая функция концентрации реагирующих веществ.

Рассмотрим, как протекает процесс при сравнительно низких температурах, когда выгорание смеси незначительно. В этом случае произведение

$$kw\,(c)\,V\overline{Q} = B \tag{I, 140}$$

можно считать величиной постоянной. Следовательно, выражение (I, 138) можно записать так:

$$Q_1 = Be^{-E/RT} \tag{I, 141}$$

Количество тепла, отдаваемого сосудом окружающей среде

$$Q_2 = \alpha s\,(T - T_0) \tag{I, 142}$$

где α — суммарный коэффициент теплоотдачи; s — площадь поверхности сосуда.

При достижении стационарного состояния

$$Q_1 = Q_2 \tag{I, 143}$$

или на основании равенств (I, 141) и (I, 142)

$$Be^{-E/RT} = L\,(T - T_0) \tag{I, 144}$$

где $L = \alpha s$ — произведение постоянных величин.

В точке B (см. рис. I, 8) должны выполняться условия

$$Q_1 = Q_2$$

и

$$\frac{dQ_1}{dT} = \frac{dQ_2}{dT} \tag{I, 145}$$

или, что то же самое

$$Be^{-E/RT_B} = L\,(T_B - T_0) \tag{I, 146}$$

и

$$\frac{BE}{RT_B^2}\,e^{-E/TR_B} = L \tag{I, 147}$$

Подставив в равенство (I, 147) выражение (I, 146), получим

$$\frac{E}{RT_B^2}(T_B - T_0) = 1 \qquad \text{(I, 148)}$$

или

$$T_B^2 - \frac{E}{R}T_B + \frac{E}{R}T_0 = 0 \qquad \text{(I, 149)}$$

Из последиего уравнения находим значение температуры воспламенения

$$T_B = \frac{E}{2R}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{4R}{E}T_0}\right) \qquad \text{(I, 150)}$$

Больший корень (со знаком плюс у радикала) отбрасываем, так как он соответствует области высоких температур, которых в обычных процессах достичь не удается, поэтому нет смысла их рассматривать.

Из формулы (I, 150) видно, что воспламенение может произойти в ограниченном диапазоне температур окружающей среды

$$0 \leqslant T_0 \leqslant \frac{E}{4R} \qquad \text{(I, 151)}$$

Максимальному значению температуры воспламеиения соответствует равеиство иулю радикала в формуле (I, 150), т. е. $T_0 = E/4R$, при этом

$$T_{B_{\text{макс}}} = \frac{E}{2R} \approx \frac{E}{4} \qquad \text{(I, 152)}$$

При температурах окружающей среды выше $T_0 = E/4R$, независимо от условий теплоотдачи, реакция протекает в области теплового взрыва, т. е. стациоиарное течение реакции при таких температурах окружающей среды невозможно.

Как видно из уравнений (I, 146) и (I, 147), при заданных значениях B, L и E возможно только одно значение критической температуры воспламенения T_B при определенном значении T_0. Пользуясь этими уравнениями, можно выразить критическую температуру воспламенения через B, L и E. Путем графического решения уравнения (I, 147) можно найти значение T_B, после чего величина T_0 однозначно определится уравнением (I, 146).

Кинетика химических реакций, протекающих в потоке

§ 14. Общее уравнение скорости химической реакции, протекающей в потоке в режиме идеального вытеснения

В промышленности широко используется проведение реакций в струе газа, проходящего через трубчатый реактор, который может быть или пустым, играя роль только области, где поддерживается постоянная температура, или заполненным слоем зерненого катализатора. Примерами реакций, осуществляемых в потоке в промышленных масштабах, могут служить реакции термического и каталитического крекинга нефтепродуктов, каталитического алкилирования, полимеризации, гидро- и дегидрогенизации углеводородов, дегидратации и дегидрогенизациии спиртов.

гидратации олефинов, галоидирования, нитрования окислами азота, синтеза аммиака, получения серной кислоты контактным способом, синтеза моторного топлива и т. п. Поэтому и лабораторные опыты по изучению кинетики многих важных широко применяемых в промышленности реакций проводятся также в потоке. Вследствие того что реакции этого типа проводятся обычно при постоянном давлении и сопровождаются в большинстве случаев изменением объема участвующих в реакции веществ, уравнения кинетики этих процессов должны отличаться от уравнений, выведенных выше для условия постоянного объема. Кроме того, и сам метод расчета констант скоростей реакций, протекающих в потоке, должен отличаться от методов расчета констант скоростей реакций, осуществляемых при постоянном объеме, так как очень трудно определить время пребывания реагирующих веществ в зоне реакции (так называемое время контакта).

Общие уравнения кинетики химических процессов в потоке можно получить, как это было показано Г. М. Панченковым, пользуясь методами гидродинамики.

Это очень важно, так как с помощью методов гидродинамики можно рассчитывать и стационарные, и нестационарные процессы. С помощью полученных общих уравнений можно рассчитывать скорости как гомогенных реакций любых порядков и любой сложности (необратимых, обратимых, параллельных, последовательных, автокаталитических, цепных и др.), так и гетерогенных реакций (см. ниже).

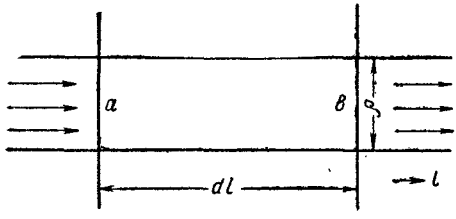


Рис. I, 9. К расчету основных уравнений реакции в потоке.

Рассмотрим вывод основных уравнений процессов в потоке при условии, что не происходит перемешивания, т. е. соблюдаются условия идеального вытеснения, а также рассмотрим применимость полученных уравнений в конкретных случаях.

Будем рассматривать поток вещества, проходящий через сечения a и b, находящиеся на расстоянии dl друг от друга (рис. I, 9). Для простоты расчетов будем считать температуру вещества постоянной. Переносом вещества в результате диффузии и действия диссипативных сил, т. е. вязкости и теплопроводности, пренебрежем. Пусть площадь сечения потока равна 1 $см^2$, линейная скорость движения веществ равна u, а концентрация вещества A_i в том же сечении — c_{A_i}. Тогда за время dt через единицу площади первого сечения (a) будет проходить количество вещества A_i, равное $c_{A_i} u\, dt$, а через единицу площади сечения b

за то же время пройдет количество вещества A_i, равное $\left[c_{A_i}u - \frac{\partial(c_{A_i}u)}{\partial l}dl\right]dt$, так как часть вещества остается в рассматриваемом элементарном объеме (в начальный момент времени реактор был пустой). Разность количеств вещества, вышедшего из элемента объема dl и вошедшего в этот объем (если в рассматриваемом элементе объема реакции не происходит), будет равна $-\frac{\partial(c_{A_i}u)}{\partial l}dl\,dt$. Если в реакционной трубке, через которую течет вещество, между молекулами вещества происходит реакция типа

$$\nu_1A_1 + \nu_2A_2 + \ldots = \nu_1'A_1' + \nu_2'A_2' + \ldots, \qquad \text{(I, 153)}$$

то количество вещества A_i, вошедшего в рассматриваемый элемент объема, будет отличаться от количества вышедшего вещества еще и по этой причине. Таким образом, в общем случае (когда в движущемся веществе происходит химическая реакция), разность количеств вышедшего вещества и вошедшего, равная изменению общего количества вещества в данном объеме, будет

$$-\frac{\partial(c_{A_i}u)}{\partial l}dl\,dt - v\,dl\,dt = \frac{\partial c_{A_i}}{\partial t}dl\,dt \qquad \text{(I, 154)}$$

где v — скорость химической реакции, определенная по веществу A_i (количество вещества A_i, реагирующее в единицу времени в единице объема).

Выражение (I, 154) можно переписать в виде

$$-\frac{\partial}{\partial l}(c_{A_i}u) - v = \frac{\partial c_{A_i}}{dt} \qquad \text{(I, 155)}$$

В этих уравнениях пишем частные производные, потому что рассматриваем процесс в данном элементе объема. Уравнение (I, 155) есть так называемое *уравнение непрерывности*, выражающее закон сохранения вещества. Пользуясь векторными обозначениями, это выражение можно записать так:

$$-\operatorname{div}(c_{A_i}u) - v = \frac{\partial c_{A_i}}{\partial t} \qquad \text{(I, 156)}$$

и использовать его для расчета нестационарных процессов.

Если количества подаваемых в реакционную трубку исходных веществ постоянны, то спустя некоторое время после начала подачи исходных веществ в трубке устанавливается стационарный процесс. При стационарном процессе концентрации в данном элементе объема со временем не изменяются, т. е.

$$\frac{\partial c_{A_i}}{\partial t} = 0 \qquad \text{(I, 157)}$$

После того как процесс станет стационарным, концентрации c_{A_i} любого из участников реакции и линейная скорость вещества u в заданном сечении трубки будут однозначно определяться только расстоянием l этого сечения от начала реакционной зоны, т. е.

$$\left.\begin{aligned} c_{A_i} &= \varphi(l) \\ u &= \psi(l) \end{aligned}\right\} \qquad (I, 158)$$

Поэтому уравнения (I, 155) и (I, 156) для стационарного состояния запишутся следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{d(c_{A_i}u)}{dl} &= v \\ -\operatorname{div}(c_{A_i}u) &= v \end{aligned}\right\} \qquad (I, 159)$$

Определим концентрацию i-го компонента на заданном расстоянии от начала трубки:

$$c_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{V} \qquad (I, 160)$$

где n_{A_i} — число молей вещества A_i, проходящих через заданное сечение в единицу времени; V — объем вещества, проходящего в единицу времени через то же сечение.

Линейную скорость u можно выразить так:

$$u = \frac{V}{\rho} \qquad (I, 161)$$

где ρ — площадь сечения трубки.

Подставив выражения (I, 160) и (I, 161) в первое уравнение (I, 159) и считая ρ постоянным, получим

$$-\frac{1}{\rho}\cdot\frac{dn_{A_i}}{dl} = v \qquad (I, 162)$$

Но $n_{A_i} = n_{0,\,A_i}(1 - x)$ (где $n_{0,\,A_i}$ — число молей вещества A_i, поступающих в единицу времени в начало реакционной зоны, а x — количество прореагировавшего вещества A_i на расстоянии l от начала реакционной зоны, выраженное в долях от исходного количества). Поэтому

$$-\frac{dn_{A_i}}{dl} = n_{0,\,A_i}\frac{dx}{dl} \qquad (I, 163)$$

Подставив выражение (I, 163) в уравнение (I, 162), будем иметь

$$n_{0,\,A_i}\frac{dx}{\rho\,dl} = v \qquad (I, 164)$$

Это и есть написанное в общем виде уравнение кинетики любой химической реакции, протекающей в потоке. Пользуясь основным

постулатом химической кинетики, выражение (I, 164) для необратимых реакций можно записать так:

$$n_{0,\,A_i}\frac{dx}{\rho\,dl}=kc_{A_1}^{\nu_1}c_{A_2}^{\nu_2}\ldots c_{A_n}^{\nu_n} \qquad (I,\,165)$$

Для обратимых реакций оно будет иметь вид

$$n_{0,\,A_i}\frac{dx}{\rho\,dl}=k_1c_{A_1}^{\nu_1}c_{A_2}^{\nu_2}\ldots c_{A_n}^{\nu_n}-k_2c_{A_1}^{\nu_1'}c_{A_2}^{\nu_2'}\ldots c_{A_n}^{\nu_n'} \qquad (I,\,166)$$

где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций.

Для интегрирования уравнений (I, 165) и (I, 166) концентрации необходимо выразить как функции l. Это легко сделать, если реакция протекает в потоке газов, особенно идеальных. Тогда

$$V=\frac{\sum n_iRT}{P} \qquad (I,\,167)$$

и, следовательно

$$c_{A_i}=\frac{n_{0,\,A_i}(1-x)\,P}{\sum n_iRT} \qquad (I,\,168)$$

где Σn_i—общее число молей всех участвующих в реакции веществ (как исходных, так и продуктов реакции), проходящих в единицу времени через заданное сечение *; P — общее давление смеси всех газов, которое в общем случае является функцией расстояния l от начала реакционной зоны, т. е.

$$P=f(l) \qquad (I,\,169)$$

Чтобы интегрировать уравнения (I, 167) и (I, 166), эту функцию нужно знать. Определить вид этой функции легко, так как давление в начале и в конце реакционной зоны в лабораторных и

---

* Для реакции, описываемой уравнением (I, 153), при условии, что концентрации конечных продуктов в начальный момент времени равны нулю

$$\sum n_i=n_{0,\,A_i}(\alpha+\beta x)$$

причем

$$\alpha=\frac{n_{0,\,A_1}}{n_{0,\,A_i}}+\frac{n_{0,\,A_2}}{n_{0,\,A_i}}+\ldots+\frac{n_{0,\,A_n}}{n_{0,\,A_i}}$$

а

$$\beta=\frac{\nu_1'}{\nu_i}+\frac{\nu_2'}{\nu_i}+\ldots+\frac{\nu_n'}{\nu_i}-\frac{\nu_1}{\nu_i}-\frac{\nu_2}{\nu_i}-\ldots-\frac{\nu_n}{\nu_i}$$

где $n_{0,\,A_i}$ — число молей вещества A_i, поступающих в единицу времени в начало реакционной зоны.

промышленных реакционных аппаратах обычно задается. Чаще всего перепад давлений ΔP между началом и концом реакционной зоны невелик, и следовательно, значением ΔP можно пренебречь, а величину P рассматривать как постоянную.

Если реагирующий газ сильно разбавлен инертным газом, т. е. изменением объема вследствие химической реакции можно пренебречь, или химическая реакция протекает без изменения объема, или же реакция протекает в потоке жидкости, то объемная скорость будет величиной постоянной; тогда при постоянном значении ρ будем иметь

$$\frac{du}{dl} = 0 \qquad \text{(I, 170)}$$

Поэтому уравнение (I, 159) примет вид

$$-u\frac{dc_{A_i}}{dl} = v \qquad \text{(I, 171)}$$

Подставив в уравнение (I, 171) значение производной $\frac{dc_{A_i}}{dl}$ и учитывая условие (I, 161), получим

$$-\frac{dn_{A_i}}{\rho\, dl} = v \qquad \text{(I, 172)}$$

Уравнение (I, 172) тождественно уравнению (I, 162). Различие этих уравнений заключается в том, что в уравнении (I, 162) объем газа V, протекающего в единицу времени через заданное сечение, есть функция расстояния l от начала реакционной зоны, а в выражении (I, 172) — это величина постоянная.

В выражениях (I, 162), (I, 165), (I, 166) и (I, 172) величину $\rho\, dl$ можно заменить элементом объема dV пространства, в котором протекает реакция, т. е. можно написать, что

$$\rho\, dl = dV \qquad \text{(I, 173)}$$

Эта замена позволяет использовать указанные уравнения для расчета объема реактора, необходимого для осуществления заданной степени превращения x. Очевидно, для этого нужно заранее определить константы скоростей данной реакции.

При неизотермических процессах, которые часто осуществляются в промышленных реакционных установках, константу скорости необходимо выразить с помощью уравнения Аррениуса как функцию температуры и задать на основании экспериментальных данных зависимость температуры от расстояния вдоль трубки в пределах реакционной зоны.

Ниже рассмотрено несколько примеров необратимых реакций в гомогенной газовой среде в режиме идеального вытеснения.

§ 15. Необратимая реакция первого порядка

В общем виде такую реакцию можно записать так:

$$A \rightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_n A_n$$

Тогда уравнение (I, 165), с учетом условия (I, 168) и сноски на стр. 49, примет вид

$$n_{0,\,A} \frac{dx}{\rho\, dl} = k \frac{(1-x)\,P}{(1+\beta x)\,RT} \qquad \text{(I, 174)}$$

Разделив переменные и проинтегрировав это выражение в пределах от 0 до x и от 0 до l, получим

$$-(1+\beta)\ln(1-x) - \beta x = \frac{k\rho P}{n_{0,\,A} RT} l \qquad \text{(I, 175)}$$

Откуда

$$k = n_{0,\,A} \frac{RT}{PV} [-(1+\beta)\ln(1-x) - \beta x] \qquad \text{(I, 176)}$$

где $V = \rho l$ — объем реакционного пространства.

Для реакции типа $A_1 \rightarrow A_2$ уравнение (I, 176) будет иметь вид

$$k = n_{0,\,A} \frac{RT}{PV} \ln \frac{1}{1-x} \qquad \text{(I, 177)}$$

так как $\beta = 0$.

Сопоставив уравнения (I, 177) и (I, 12), увидим, что $n_{0,\,A}(RT/RV) = 1/t$, т. е. время пребывания вещества в реакционной зоне или, в данном случае, время контакта

$$t = \frac{PV}{n_{0,\,A} RT} \qquad \text{(I, 178)}$$

Проверить насколько результаты расчетов по уравнению (I, 176) совпадают с опытными данными и определить значение констант удобнее всего следующим образом. Уравнение (I, 176) можно записать так:

$$n_{0,\,A} x = -n_{0,\,A} \frac{1+\beta}{\beta} \ln(1-x) - k \frac{PV}{\beta RT} \qquad \text{(I, 179)}$$

Обозначим $n_{0,\,A} x = z$ и $-n_{0,\,A} \ln(1-x) = y$. Тогда уравнение (I, 179) будет описывать прямую (рис. I, 10).

Отрезок, который отсекает прямая на оси ординат, равен $-k(PV/\beta RT)$, тангенс угла φ наклона прямой $\operatorname{tg}\varphi = (1+\beta)/\beta$.

Из последнего выражения легко определяется β. Зная величину β, по отрезку, отсекаемому на оси ординат, легко рассчитать значение k.

Этому уравнению подчиняется кинетика реакции термического крекинга $н$-гексадекана (рис. I, 11), если о ней судить по количе-

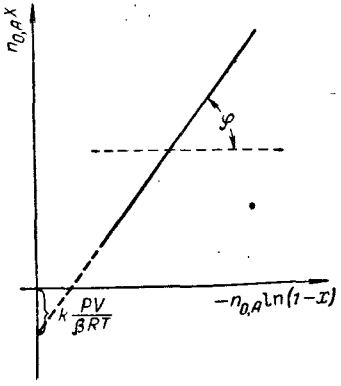


Рис. I, 10. Зависимость $n_{0A}x$ от $-n_{0,\,A}\ln(1-x)$ для реакции первого порядка, протекающей в потоке.

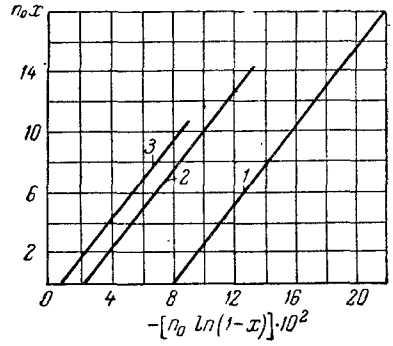


Рис. I, 11. Кинетика термического крекинга $н$-гексадекана в потоке: *1* — при 520 °С; *2* — при 550 °С; *3* — при 580 °С.

ству непревращенного $н$-гексадекана при различных скоростях подачи его в реакционную зону (по данным из работы Г. М. Панченкова и В. Я. Баранова).

§ 16. Необратимая реакция второго порядка

Допустим, что в потоке протекает реакция типа $A + B \rightarrow C + D$. Если количества молей веществ A и B, подаваемые в единицу времени в начало реакционной зоны, равны соответственно $n_{0,\,A}$ и $n_{0,\,B}$, уравнение (I, 165) с учетом равенства (I, 168) примет вид

$$\frac{dx}{dl} = k\frac{\rho P^2}{R^2T^2}\cdot\frac{(1-x)(n_{0,\,B}-n_{0,\,A}x)}{(n_{0,\,A}+n_{0,\,B})} \qquad (I, 180)$$

После разделения переменных и интегрирования получим

$$k = \frac{(n_{0,\,A}+n_{0,\,B})^2}{n_{0,\,A}-n_{0,\,B}}\cdot\frac{R^2T^2}{VP^2}\ln\frac{n_{0,\,B}(1-x)}{(n_{0,\,B}-n_{0,\,A}x)} \qquad (I, 181)$$

Если исходные концентрации обоих веществ одинаковы, то после интегрирования уравнения (I, 180) получим

$$k = 4n_{0,\,A}\frac{R^2T^2}{VP^2}\cdot\frac{x}{1-x} \qquad (I, 182)$$

§ 17. Обратимая реакция первого порядка

Обратимую реакцию, как уже было сказано, формально можно рассматривать как необратимую, считая, что реагируют не все исходное вещество $n_{0,\,A}$, а разность между исходным количеством вещества и тем количеством вещества, которое не прореагировало к моменту установления равновесия. В этом случае уравнение (I, 166) с учетом равенства (I, 168) приобретает вид

$$\frac{dx}{\rho\, dl} = k\frac{1 - n_{\infty,\,A_1} - x}{n_{0,\,A_1}RT}P \qquad \text{(I, 183)}$$

где $n_{\infty,\,A_1} = n'_{\infty,\,A_1}/n_{0,\,A_1}$; $n'_{\infty,\,A_1}$ — число молей вещества A_1, образующихся к моменту установления равновесия.

Интегрируя это уравнение, получим

$$k = n_{0,\,A_1}\frac{RT}{PV}\ln\frac{1 - n_{\infty,\,A_1}}{1 - n_{\infty,\,A_1} - x} \qquad \text{(I, 184)}$$

Здесь $k = k_1 + k_2$ (где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций).

§ 18. Обратимая реакция второго порядка

Если в потоке протекает реакция типа $A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C + D$, то уравнение (I, 166) с учетом равенства (I, 168) при условии, что в начальный момент времени имеются только вещества A и B, примет вид

$$\frac{dx}{\rho\, dl} = k_1\frac{P^2}{R^2T^2}\cdot\frac{(1 - x)(n_{0,\,B} - n_{0,\,A}x)}{(n_{0,\,A} + n_{0,\,B})^2} - k_2\frac{P^2}{R^2T^2}\cdot\frac{n_{0,\,A}x^2}{(n_{0,\,A} + n_{0,\,B})^2} \qquad \text{(I, 185)}$$

где $n_{0,\,A}$ и $n_{0,\,B}$ — число молей веществ A и B, поступающих в начало реакционной зоны в единицу времени.

После интегрирования будем иметь

$$k_1 - k_2 = (n_{0,\,A} + n_{0,\,B})^2\frac{R^2T^2}{P^2V(m_1 - m_2)}\ln\frac{m_2(m_1 - x)}{m_1(m_2 - x)} \qquad \text{(I, 186)}$$

где

$$m_{1,\,2} = \frac{n_{0,\,A} - n_{0,\,B} \pm \sqrt{(n_{0,\,A} - n_{0,\,B})^2 - 4n_{0,\,A}n_{0,\,B}(1 - K')}}{2n_{0,\,A}(1 - K')}$$

$K' = k_2/k_1$ — константа равновесия *.

* Следовало бы подставлять в качестве константы равновесия не отношение k_2/k_1, а обратную ему величину k_1/k_2; тогда константа равновесия окажется написанной так, как это принято в настоящее время, т. е. с концентрациями конечных продуктов в числителе дроби. Однако в этом случае выражение (I, 186) оказалось бы излишне сложным. Поэтому здесь подставлена величина, обратная обычной константе равновесия, $K' = k_2/k_1 = 1/K$.

§ 19. Последовательная реакция

Легко решается задача расчета констант скоростей гомогенной последовательной необратимой реакции, проводимой в потоке. Рассмотрим последовательную необратимую реакцию типа $A \xrightarrow{k_1} \nu_1 B \xrightarrow{k_2} \nu_2 C$ (где k_1 и k_2 — константы скоростей соответствующих реакций). Допустим, что в начальный момент имеется только вещество A. На некотором расстоянии l от начала реакционной зоны число молей вещества A будет $n_{0,A}(1-x)$ (где $n_{0,A}$ — число молей этого вещества, поступающих в единицу времени в начало реакционной зоны). При этом, как видно из химического уравнения, должно образовываться $\nu_1 n_0 x$ *моль* вещества B, из которых $n_0 y$ *моль* превращается в вещество C. Таким образом, число молей вещества B, проходящих в единицу времени через то же сечение, будет $n_0(\nu_1 x - y)$. При этом образуется согласно химическому уравнению $\nu_2/\nu_1\, n_0 y$ *моль* вещества C. Суммируя эти величины, получим

$$\sum n = n_{0,A}\left[1 + (\nu_1 - 1)x + \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} - 1\right)y\right] \qquad \text{(I, 187)}$$

Пользуясь выражением (I, 168), определим

$$c_A = \frac{(1-x)P}{\left[1 + (\nu_1 - 1)x + \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} - 1\right)y\right]RT} \qquad \text{(I, 188)}$$

и

$$c_B = \frac{(\nu_1 x - y)P}{\left[1 + (\nu_1 - 1)x + \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} - 1\right)y\right]RT} \qquad \text{(I, 189)}$$

Пользуясь выражением (I, 165) для двух последовательных реакций и считая, что вторая реакция также первого порядка, определяя ее скорость по количеству образующегося вещества C, получим

$$n_{0,A}\frac{dx}{\rho\, dl} = k_1 \frac{(1-x)P}{\left[1 + (\nu_1 - 1)x + \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} - 1\right)y\right]RT} \qquad \text{(I, 190)}$$

$$n_{0,A}\frac{dy}{\rho\, dl} = k_2 \frac{\nu_1}{\nu_2} \cdot \frac{(\nu_1 x - y)P}{\left[1 + (\nu_1 - 1)x + \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} - 1\right)y\right]RT} \qquad \text{(I, 191)}$$

Разделив выражение (I, 191) на выражение (I, 190), получим

$$\frac{dy}{dx} = K\frac{\nu_1 x - y}{1-x} \qquad \text{(I, 192)}$$

где

$$K = \frac{k_2 \nu_1}{k_1 \nu_2}$$

Решение неоднородного линейного дифференциального уравнения

$$y' + f(x)\, y = g(x) \qquad \text{(I, 193)}$$

дает

$$v_1 x - y = \frac{v_1}{1-K}\left[(1-x)^K - (1-x)\right] \qquad \text{(I, 194)}$$

Решение уравнения (I, 193) имеет вид

$$y = e^{-F(x)}\left(B + \int_0^x g(x)\, e^{F(x)}\, dx\right) \qquad \text{(I, 195)}$$

где

$$F(x) = \int_0^x f(x)\, dx$$

Для уравнения (I, 192)

$$f(x) = \frac{K}{1-x}$$

и

$$g(x) = \frac{K v_1 x}{1-x} \qquad \text{(I, 196)}$$

Следовательно

$$F(x) = \int_0^x \frac{K\, dx}{1-x} = -K \ln (1-x)$$

и

$$e^{-F(x)} = e^{K \ln (1-x)}$$

После преобразования последнего равенства получим

$$e^{F(x)} = (1-x)^{-K} \qquad \text{(I, 197)}$$

Определим значение интеграла в уравненни (I, 195):

$$\int_0^x g(x)\, e^{F(x)}\, dx = K \int_0^x \frac{v_1 x}{1-x}(1-x)^{-K}\, dx = K v_1 \int_0^x x\,(1-x)^{-(K+1)}\, dx$$

Последний интеграл легко берется по частям. Произведя интегрирование, получим:

$$K v_1 \int_0^x x\,(1-x)^{-(K+1)}\, dx = \frac{v_1 x}{(1-x)^K} + \frac{v_1}{1-K}(1-x)^{1-K} - \frac{v_1}{1-K} \qquad \text{(I, 198)}$$

Подставляя выражения (I, 197) и (I, 198) в уравнение (I, 195), найдем:

$$y = (1-x)^K \left\{ B + \frac{v_1 x}{(1-x)^K} + \frac{v_1 (1-x)^{1-K}}{1-K} - \frac{v_1}{1-K} \right\} \qquad \text{(I, 199)}$$

Исходя из начальных условий ($y = 0$ при $x = 0$) имеем

$$B = 0 \qquad \text{(I, 200)}$$

Непосредственно из уравнения (I, 199) следует:

$$\nu_1 x - y = \frac{\nu_1}{1-K}\left[(1-x)^K - (1-x)\right]$$

В точке максимума

$$\frac{d(\nu_1 x - y)}{dx} = 0$$

Взяв производную от (I, 194) и приравняв ее нулю, найдем

$$(1-x_m)^{K-1} = \frac{1}{K} \qquad \text{(I, 201)}$$

где x_m — количество прореагировавшего вещества А, соответствующее максимальному выходу вещества В.

Подставив y из выражения (I, 194) в уравнение (I, 190), разделив переменные и проинтегрировав, получим

$$k_1 = n_{0A}\frac{RT}{PV(1-K)}\left\{-\nu_2(1-K)\ln(1-x) - [\nu_1 - 1 + K(1-\nu_2)]\,x + \right.$$
$$\left. + \frac{\nu_2-\nu_1}{K}(1-x)^K - \frac{\nu_2-\nu_1}{K}\right\} \qquad \text{(I, 202)}$$

Это уравнение позволяет вычислить константу скорости первой реакции. Значение константы скорости второй реакции k_2 находят из выражения $K = k_2\nu_1/k_1\nu_2$.

ГЛАВА II

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА И ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ

§ 1. Элементарные химические процессы

Всякая химическая реакция слагается из ряда промежуточных процессов, в которых участвуют как молекулы исходных веществ, так и отдельные атомы, радикалы, ионы, возбужденные атомы или молекулы, возникающие при инициировании реакции и в ее ходе. Такие промежуточные процессы, протекающие в одну стадию, носят название *элементарных химических процессов*. Детальный механизм химических реакций, т. е. все стадии, из которых они слагаются, в большинстве случаев неизвестен, так как очень трудно экспериментально обнаружить промежуточные, обычно малоустойчивые (с высокой реакционной способностью) продукты реакции.

Лишь в редких случаях молекулы исходного вещества реагируют непосредственно. Примером такой непосредственной реакции может служить реакция распада иодистого водорода. При столкновении двух молекул иодистого водорода, обладающих достаточной энергией и соответственно взаимно ориентированных, происходит разрыв связей H—I и возникновение новых связей между атомами водорода и иода с образованием молекулярного водорода и иода. Примером реакций, для которых известны все элементарные процессы, т. е. все промежуточные химические реакции, могут служить реакции между парами щелочных металлов и галогенов (так называемые реакции в разреженном пламени, см. гл. IV, § 8).

При изучении кинетики многих реакций будем, насколько это возможно, рассматривать элементарные химические процессы. В этой главе познакомимся только с некоторыми элементарными процессами, связанными с распадом и образованием молекул, имеющими значение для многих химических реакций.

§ 2. Диссоциация молекул под действием света (фотодиссоциация)

Наиболее простым элементарным химическим процессом является диссоциация молекул под действием света. Этот процесс вызывает появление в молекулярных спектрах сплошных областей поглощения. Это объясняется тем, что молекула распадается на составные части, поэтому поглощение света уже не подчиняется

законам квантовой механики (кинетическая энергия частиц — продуктов диссоциации — не квантуется). Граница континуума (непрерывной части) в линейчато-полосатом спектре поглощения соответствует той минимальной энергии световых квантов $h\nu_k$, которой достаточно для того, чтобы вызвать диссоциацию.

Определив частоту, соответствующую месту слияния полос, можно вычислить энергию диссоциации. Для молекул с ковалентной связью месту слияния кантов и появлению сплошной области поглощения соответствует энергия бо́льшая, чем энергия диссоциации. Такое несоответствие между спектроскопическими и термохимическими данными объясняется тем, что, например, двухатомная молекула распадается под действием света на один нормальный и один возбужденный атом. В том, что это действительно так, можно убедиться, рассмотрев потенциальные кривые нормального и возбужденного состояния. Из рис. II, 1 видно, что энергия $D_{хим}$, необходимая для расщепления молекулы на два невозбужденных атома, меньше, чем энергия, затрачиваемая на фотохимическую диссоциацию, равная $A(y) + D(y)$. Это объясняется тем, что при фотохимической диссоциации происходит сначала электронное возбуждение молекулы, затем возбужденная молекула может оказаться в состояниях с энергией, большей, чем энергия диссоциации в возбужденном состоянии, вследствие чего происходит ее распад на атомы. Таким образом, из кривых потенциальной энергии видно, что

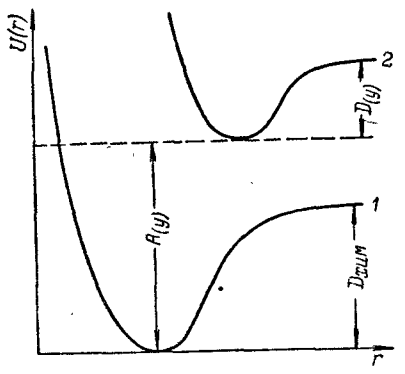


Рис. II, 1. Потенциальные кривые двухатомной молекулы с ковалентной связью:
1 — нормальное состояние; *2* — возбужденное состояние.

$$D_{хим} < A(y) + D(y) \qquad (II, 1)$$

Для молекулы I_2 месту слияния полос соответствует квант с энергией 2,4 *эв* ($\tilde{\nu} = 2050$ *см*$^{-1}$). Энергия диссоциации молекулы иода по термохимическим данным равна 1,5 *эв* (36,09 *ккал/моль*).

Очевидно, что энергия электронного возбуждения одного из атомов иода, возникающего в результате диссоциации молекулы, должна быть равна $2,4 - 1,5 = 0,9$ *эв*. Такому уровню энергии атома соответствует энергия метастабильного состояния, бо́льшая энергии нормального состояния $^2P_1$ на 0,94 *эв*. Если учесть это обстоятельство, легко видеть, что величина энергии диссоциации, определениая на основании спектроскопических данных, хорошо

согласуется с величиной энергии, найденной термохимическим путем.

Получаемые результаты можно продемонстрировать еще и такой схемой (рис. II, 2). Отложим по вертикали колебательные уровни нормального и возбужденного состояний. Место схождения этих уровней будет соответствовать наибольшей колебательной энергии, которой может обладать молекула в данном состоянии. Все последующие уровни не квантованы, так как молекула распадается на атомы. Эти неквантованные уровни заштрихованы косыми

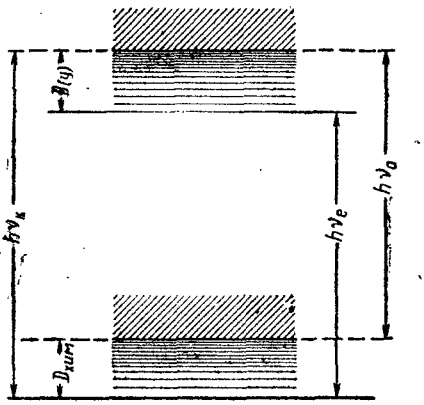


Рис. II, 2. Схема расположения колебательных уровней нормального и возбужденного состояний двухатомной молекулы.

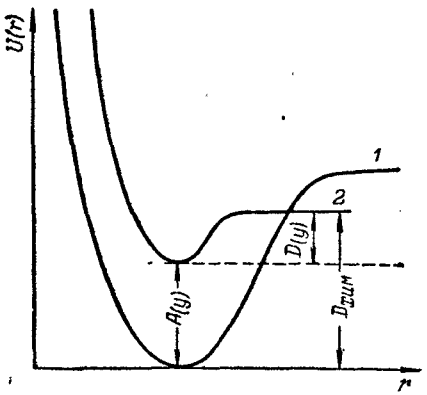


Рис. II, 3. Потенциальные кривые двухатомной молекулы с ионной связью:

1 — нормальное состояние; *2* — возбужденное состояние.

линиями. Если бы молекула, находясь в основном электронном состоянии, могла распадаться на атомы, то энергия ее диссоциации соответствовала бы $D_{\text{хим}}$, совпадающей с величиной энергии, найденной на основании термохимических данных. Но фотохимический распад происходит в результате электронного возбуждения, обусловленного поглощением светового кванта. Энергия, необходимая для распада молекулы под действием поглощенного света, должна соответствовать величине $h\nu_k$. Это и будет квант, отвечающий месту схождения полос. Энергиям электронного возбуждения молекулы и продуктов ее распада соответствуют величины $h\nu_e$ и $h\nu_a$. Величина $D(y)$ соответствует энергии диссоциации молекулы в возбужденном состоянии. Таким образом, зная электронные уровни возникающих при диссоциации атомов, по положению границы сплошной области поглощения можно определить энергию диссоциации.

Для молекул с ионной связью частота, соответствующая месту схождения кантов в спектрах поглощения, непосредственно дает

энергию диссоциации $D_{хим}$. Происходит это вследствие того, что возбуждение молекулы с ионной связью приводит к переходу электрона от аниона к катиону. Следовательно, распад возбужденной молекулы приводит к образованию нейтральных атомов. Этот вывод хорошо иллюстрируют потенциальные кривые нормального и возбужденного состояний молекулы с ионной связью (рис. II, 3). Из рисунка видно, что

$$D_{хим} = D(y) + A(y) \qquad (II, 2)$$

Во многих случаях из-за сложности спектра, а также из-за размытости полос и сильного уменьшения интенсивности полос удобнее определять энергию диссоциации путем вычисления места схождения полос с помощью специальной формулы.

При электронных переходах изменяются основные собственные частоты колебаний молекулы. Обозначим частоту в основном электронном состоянии через ω'' и в возбужденном — через ω'. Исходя из теории молекулярных колебаний, сумму электронной и колебательной энергии в этих состояниях можно определить по следующим формулам:

$$E' = E_e + \left(n_v' + \frac{1}{2}\right)h\omega' - \alpha' h\omega'\left(n_v' + \frac{1}{2}\right)^2 \qquad (II, 3)$$

$$E'' = E_e'' + \left(n_v'' + \frac{1}{2}\right)h\omega'' - \alpha'' h\omega''\left(n_v'' + \frac{1}{3}\right)^2 \qquad (II, 4)$$

где n_v' и n_v'' — квантовые числа колебательных уровней соответственно возбужденной и невозбужденной молекул; α' и α'' — соответствующие коэффициенты ангармоничности.

Из уравнений (II, 3) и (II, 4) можно определить частоты соответствующих спектральных линий:

$$\nu = \nu_e + \left[\left(n_v' + \frac{1}{2}\right)\omega' - \left(n_v'' + \frac{1}{2}\right)\omega''\right] - \left[\left(n_v' + \frac{1}{2}\right)^2 \alpha'\omega' - \left(n_v'' + \frac{1}{2}\right)^2 \alpha''\omega''\right] \qquad (II, 5)$$

Это выражение легко преобразовать к виду

$$\nu = \nu_0 + \left(a' n_v' - b' n_v'^2\right) - \left(a'' n_v'' - b'' n_v''^2\right) \qquad (II, 6)$$

где $\nu_0 = \nu_e + \frac{1}{2}\omega' - \frac{1}{2}\omega'' - \frac{2}{4}\omega'\alpha' + \frac{1}{4}\omega''\alpha''$

$$a' = \omega' - \alpha'\omega'; \qquad a'' = \omega'' - \alpha''\omega''$$

$$b' = \alpha'\omega'; \qquad b'' = \alpha''\omega''$$

Если имеются электронные переходы, то переходы $\Delta n_v = n_v' - n_v''$ могут быть любыми. Но каждое изменение дает полосу, поэтому и каждый электронный переход вызовет образование системы полос. Из формулы (II, 6) видно, что при $n_v'' = 0$

$$\nu = \nu_e + a' n_v' - b' n_v'^2 \qquad (II, 7)$$

Таким образом, зависимость ν (волнового числа нулевой линии полосы) от n_v не линейная, а параболическая, и расстояния между уровнями умень-

шаются с увеличением значений n'_v (рис. II, 4). Кривая $\alpha\alpha'$, характеризующая переходы с уровня $n'_v = 0$ на любой другой уровень n'_v, проходит через максимум (на рис. II, 4 показана часть кривой до максимума). Максимуму кривой $\alpha\alpha'$ соответствует начало сплошной области поглощения.

В точке максимума кривой $\alpha\alpha'$ имеем

$$\frac{d\nu}{dn'_v} = 0 \qquad \text{(II, 8)}$$

Беря производную от выражения (II, 7) по n'_v, получаем

$$\frac{d\nu}{dn'_v} = a' - 2b'n'_v \qquad \text{(II, 9)}$$

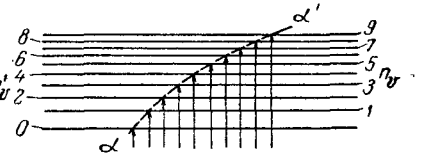


Рис. II, 4. Зависимость расстояния между колебательными уровнями от n'_v.

В точке максимума эта производная должна быть равна нулю, т. е.

$$a' - 2b'n'_{v_{макс}} = 0 \qquad \text{(II, 10)}$$

откуда

$$n_{v_{макс}} = a'/2b' \qquad \text{(II, 11)}$$

Подставив выражение (II, 11) в уравнение (II, 7), получим

$$\nu_{макс} = \nu_e + \frac{a'^2}{2b'} - \frac{a'^2}{4b'} = \nu_e + \frac{a'^2}{4b'} \qquad \text{(II, 12)}$$

Величина $\nu_{макс}$ определяет границу области сплошного поглощения. Следовательно, с помощью этой величины можно рассчитать энергию ε_k, необходимую для фотохимической диссоциации:

$$\varepsilon_k = h\nu_{макс}$$

Зная ε_k и величину энергии возбуждения возникшего атома, можно рассчитать энергию диссоциации молекулы.

Рассмотрим этот способ определения энергии диссоциации на примере молекулярного брома. Полосы брома описываются уравнением

$$\nu' = 16\,463 + \left(151n'_v - 1{,}82n'^2_v\right) - \left(326{,}6n''_v - 1{,}72n''^2_v\right)$$

где ν' — волновое число.

Будем рассматривать переходы, для которых $n''_v = 0$; при этом

$$\nu' = 16\,463 + 151n'_v - 1{,}82n'^2_v \qquad \text{(II, 13)}$$

В точке максимума

$$\frac{d\nu'}{dn'_v} = 151 - 3{,}64n'_{v_{макс}} = 0$$

откуда

$$n'_{v_{макс}} = 41{,}48$$

Подставив это значение $n'_{v_{макс}}$ в выражение (II, 13), получим

$$\nu'_{макс} = 19\,595\ см^{-1};\quad \lambda_{мин} = 5{,}105\ Å;$$
$$\varepsilon = 2{,}434\ эв = 56{,}05\ ккал/моль$$

Энергия возбуждения возникающего атома брома равна 0,454 *эв*, поэтому энергия диссоциации молекулы брома $D = 2{,}434\ эв - 0{,}454\ эв = 1{,}980\ эв = 45{,}62\ ккал/моль$.

Энергию диссоциации двухатомной молекулы можно в некоторых случаях рассчитать следующим образом. Как уже было сказано, энергия колебания (E_v) молекулы

$$E_v = \left[\left(n_v + \frac{1}{2}\right) - \alpha\left(n_v + \frac{1}{2}\right)^2\right]\hbar\omega$$

Обозначив $n_v + {}^1/_2 = z$, получим

$$E_v = \hbar\omega\,(z - \alpha z^2) \qquad (II, 14)$$

С помощью этого выражения можно определить максимальное значение колебательной энергии, возможное для данной молекулы. Для этого dE_v/dz нужно приравнять нулю, что позволяет определить максимально возможное значение колебательного квантового числа для данной молекулы.

Легко видеть, что

$$\frac{dE_v}{dz} = \hbar\omega\,(1 - 2\alpha z_{макс}) = 0$$

откуда

$$z_{макс} = \frac{1}{2\alpha} \qquad (II, 15)$$

Подставив выражение (II, 15) в уравнение (II, 14), получим

$$E_{v_{макс}} = \hbar\frac{\omega}{4\alpha} \qquad (II, 16)$$

Очевидно, что

$$E_{v_{макс}} = \hbar D \qquad (II, 17)$$

Сопоставив выражения (II, 16) и (II, 17), получим

$$D = \frac{\omega}{4\alpha} \qquad (II, 18)$$

Таким образом, для определения энергии диссоциации необходимо знать основную частоту колебаний ω' и коэффициент ангармоничности α.

Величины ω и α определяются из спектроскопических данных. Так, для газообразного хлористого водорода найдено, что полосы соответствуют следующим частотам: $0{,}867 \cdot 10^{14}$; $1{,}705 \cdot 10^{14}$ и $2{,}521 \cdot 10^{14}\ сек^{-1}$. Известно, что

$$E'_v - E''_v = (n'_v - n''_v)\,\hbar\omega - \alpha\hbar\omega\left[\left(n'_v + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(n''_v + \frac{1}{2}\right)^2\right] \qquad (II, 19)$$

Отсюда частота колебаний ν, соответствующая данной полосе, равна

$$\nu = (n'_v - n''_v)\,\omega - \alpha\omega\left[\left(n'_v + \frac{1}{2}\right)^2 - \left(n''_v + \frac{1}{2}\right)^2\right] \qquad (II, 20)$$

Если $n_v'' = 0$, то

$$\nu = n_v' \omega \left[1 - \alpha \left(n_v' + 1\right)\right] \qquad \text{(II, 21)}$$

где $n_v' = 1, 2, 3$.

Поэтому для HCl

$$\omega (1 - 2\alpha) = 0{,}867 \cdot 10^{14}$$
$$2\omega (1 - 3\alpha) = 1{,}705 \cdot 10^{14}$$
$$3\omega (1 - 4\alpha) = 2{,}521 \cdot 10^{14}$$

Решив систему из двух уравнений и взяв из полученных значений среднее, будем иметь

$$\omega = 8{,}96 \cdot 10^{15}; \quad \alpha = 0{,}01618$$

Отсюда

$$D = \frac{8{,}96 \cdot 10^{15}}{4 \cdot 0{,}01618} = 1{,}384 \cdot 10^{17} \ сек^{-1}$$

В некоторых случаях, начиная с волны определенной длины (иногда внезапно, а иногда — постепенно), исчезает вращательная структура полос. Полосы существуют, но имеют диффузный характер. Такие диффузные полосы иногда прослеживаются вплоть до области сплошного поглощения в ультрафиолетовой части спектра. Иногда вращательная структура полос при приближении к области сплошного поглощения вновь восстанавливается. Если освещать молекулы светом с длинами волн, соответствующими диффузным участкам полос, то можно обнаружить продукты диссоциации исследуемого вещества. Первоначально предполагали, что появлению диффузных полос соответствует переход молекул в особое активное состояние, предшествующее диссоциации, которое было названо *предиссоциацией*. В действительности же, как показывают опыт и теория, появление диффузных полос связано с распадом молекулы. Несмотря на это, термин *предиссоциация* сохранился, так как механизм диссоциации молекул, как будет показано ниже, несколько отличается от рассмотренного нами ранее механизма фотохимической диссоциации, связанной с появлением сплошной области поглощения в коротковолновой части спектра. Явление предиссоциации наблюдается не только у двухатомных молекул, таких, как S_2, P_2, но чаще всего у многоатомных молекул, например аммиака, ацетальдегида, бензола, пиридина, нафталина. Так, для ацетальдегида в интервале от 3484 до 3050 Å полосы становятся диффузными, вращательная структура исчезает, хотя еще удается проследить около шестидесяти полос. При освещении ацетальдегида светом с длинами волн $\lambda > 3050$ Å никакого разложения ацетальдегида не происходит, но при освещении светом с длинами волн $\lambda < 3050$ Å обнаруживаются продукты диссоциации ацетальдегида — метан и окись углерода.

Таким образом, исчезновение вращательной структуры полос объясняется тем, что молекула распадается за время, меньшее времени одного оборота, хотя она успевает совершить при этом значительное число колебаний (~ 100), поэтому квантование колебательных движений остается возможным.

Квантовая механика позволяет разработать теорию предиссоциации. Для понимания явления предиссоциации рассмотрим качественную сторону этой теории. Для каждого данного электронного состояния молекулы можно построить систему вибрационных уровней. На рис. II, 5 *A*, *B* и *C* — вибрационные уровни, соответствующие трем электронным состояниям молекулы. Квантовая механика показывает, что существует конечная вероятность перехода системы с какого-нибудь дискретного уровня системы термов *B* в область континуума системы термов *A*, или соответственно с дискретного уровня системы *B* в область континуума системы *C*, граничащую с этим уровнем. Переход с дискретного уровня одной системы уровней в сплошную область другой системы уровней возможен

при выполнении правил отбора для электронных переходов (оба уровня должны обладать одинаковым значением полного квантового числа J, т. е. $\Delta J = 0$). Проекции орбитального момента количества движения электронов на линию, соединяющую ядра, должны отличаться не больше чем на единицу, т. е. $\Delta\lambda = 0$ или ± 1, оба уровня должны принадлежать электронным состояниям одинаковой мультиплетности, т. е. $\Delta S = 0$, они должны обладать одинаковой симметрией для отражения в начале координат. У молекул, состоящих из двух одинаковых ядер, оба уровня также должны обладать одинаковой симметрией по отношению к ядрам. Кроме того, должны выполняться условия, налагаемые на состояния колебания ядер принципом Франка — Кондона *.

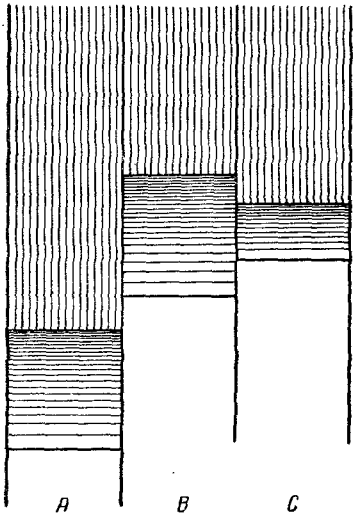


Рис. II, 5. Вибрационные уровни, соответствующие электронным состояниям *A*, *B* и *C*.

Для молекулы, находящейся на высоком колебательном уровне в возбужденном электронном состоянии, есть две возможности: или вернуться на более низкий энергетический уровень за счет излучения света, или же перейти в состояние, где уровни ее энергии окажутся в континууме и вследствие этого избыток энергии пойдет на разрыв химической связи, т. е. произойдет диссоциация. Таким образом, если переход от дискретной системы уровней к сплошной разрешен соответствующими правилами отбора, то начало предиссоциации должно выразиться не только в том, что исчезнет вращательная структура полос, но и в том, что произойдет уменьшение интенсивности флюоресценции. Последнее можно использовать для фиксирования предиссоциации. Во многих случаях этот метод установления предиссоциации оказывается более удобным, чем обнаружение уширения вращательных линий в полосе. Например, при облучении NH_3 светом, длина волны которого соответствует области предиссоциации, полностью исчезает флюоресценция аммиака и распад аммиака уже не зависит от давления. Эти факты совершенно однозначно указывают на то, что диссоциация аммиака происходит непосредственно после поглощения света, а не в результате дополнительного влияния столкновения молекул друг с другом.

Процесс предиссоциации легче всего можно себе представить, рассматривая потенциальные кривые (рис. II, 6) и пользуясь при этом принципом Франка — Кондона. Кривая *1* в обоих случаях соответствует нормальному состоянию. В результате электронного возбуждения молекула переходит в новое энергетическое состояние, которому соответствует кривая *2*. Еще большему запасу энергии соответствует кривая *3*. Пока верхний колебательный уровень лежит ниже уров-

* Процесс перехода электрона в высшее энергетическое состояние совершается весьма быстро, так что относительно тяжелые ядра в момент, когда переход электрона уже завершен, занимают свои прежние места. Поэтому переход в первый момент после возбуждения молекулы совершается с нижней потенциальной кривой в ту точку верхней потенциальной кривой, которая отвечает неизменному расстоянию между ядрами, т. е. лежит над ее прежним положением в невозбужденном состоянии. Это правило, устанавливающее возможность перехода с данного колебательного уровня на любой другой уровень, впервые установленное Франком, позднее было квантовомеханически обосновано Кондоном и получило название *принципа Франка — Кондона.*

ня D, молекула вполне устойчива, и этим переходам соответствуют полосы нормальиого строеиия. Начиная с уровня D и выше, в спектре появляются диффузиые полосы. Появление их легко понять, если рассмотреть поведеиие молекулы, энергия колебания которой соответствует точкам, расположеиным выше уровня D. Пусть при возбуждеиии молекула попадает на уровеиь E. Колебания ядер молекулы и изменения потенциальной эиергии молекулы можио сравиить с движеиием тяжелого шарика. Шарик, поднятый в точку E иа кривой 2 и предоставленный самому себе, будет двигаться со все возрастающей скоростью и, пройдя низшую точку потеициальной кривой с максимальиой кинетической энергией, поднимется до точки E', лежащей иа том же уровне, что и точка E. При

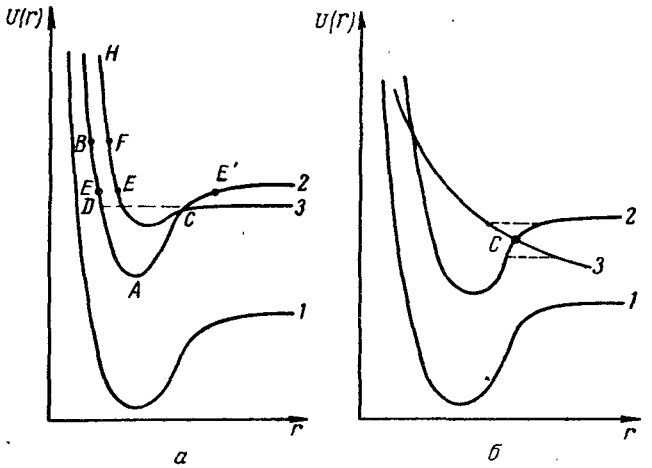


Рис. II, 6. Два случая появления диффузиоииых полос в спектрах:
а — все потенциальные кривые соответствуют доминированию сил притяжения между атомами; *б* — кривая *3* соответствует доминированию сил отталкивания между атомами.

обратном движеиии, когда шарик попадет в точку C, у него будут две возможности: или катиться вииз по прежней кривой, или перейти иа кривую *3*, не измеиив своей кииетической эиергии (в соответствии с принципом Фраика — Кондона). Если шарик перейдет на кривую *3*, то, катясь по ней, он поднимется выше уровня D, поэтому, двигаясь обратно по этой же кривой, он выскочит за ее пределы. Физически это будет соответствовать диссоциации молекулы, причем составные части молекулы разлетятся с определенной кинетической эиергией. Очевидно, чем выше по сравнеиию с уровнем D уровень, иа который переходит молекула, тем большей кииетической энергией обладают разлетающиеся осколки молекулы. Но чем выше над уровнем D расположен уровеиь E, иа который переходит молекула, тем большей скоростью обладают колеблющиеся ядра при прохождении точки C пересечеиия потенциальиых кривых, поэтому тем больше вероятность того, что молекула «проскочит» эту опасную точку и останется на прежней кривой *2*. Отсюда понятно, что иногда при переходе в ультрафиолетовую часть спектра виовь восстаиавливается вращательиая структура полос. В рассматриваемом случае граиица предиссоциации будет резкой.

Если же кривая *3* является кривой отталкивания (рис. II, 6, *б*), то переход на кривую *3* оказывается возможиым и ниже точки C. Это так иазываемый *туннельный эффект*. Переход возможен между точками кривых *2* и *3*, соединен-

ных пунктирной линией. В этом случае размывание полос начинается до точки C, т. е. раньше, чем начинается предиссоциация.

Интересной и хорошо изученной является предиссоциация молекулы двуокиси азота, для которой реализуются оба рассмотренных выше случая: наблюдаются две области предиссоциации. Постепенное размывание линий в полосе наблюдается при $\lambda = 3800$ Å и затем при $\lambda = 2459$ Å (рис. II, 7). В первой области возникают молекула окиси азота и нормальный атом кислорода. Вторая область предиссоциации соответствует образованию окиси азота и возбужденного атома кислорода в состоянии $^1D_2$. В области предиссоциации, когда полностью затухает флюоресценция, фотохимическая диссоциация молекулы идет с квантовым выходом 2. Это позволяет предположить следующий механизм реакции:

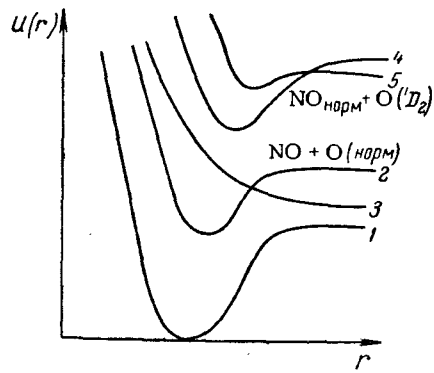


Рис. II, 7. Предиссоциация молекулы NO_2.

$$NO_2 \xrightarrow{+h\nu} NO + O$$

$$NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$$

$$2NO_2 \xrightarrow{+h\nu} 2NO + O_2$$

Как видно из характера потенциальных кривых и сказанного выше о возможном в таких случаях туннельном эффекте, довольно трудно точно определить область первой предиссоциации. Вторую же область предиссоциации, как видно из кривых, можно определить точно. Как уже было сказано, область второй предиссоциации соответствует $\lambda = 2459$ Å. Этой длине волны соответствует квант энергии 116,2 *ккал/моль*. Энергия возбуждения кислорода, соответствующая уровню $^1D_2$, составляет 45,4 *ккал/моль*. Поэтому энергия отщепления первого атома кислорода от молекулы NO_2 равна 116,2—45,4 = = 70,8 *ккал/моль*.

Эти данные позволяют определить энергию диссоциации кислорода на атомы с помощью закона Гесса. Из термохимических данных известно, что

$$NO_2 \longrightarrow NO + \frac{1}{2} O_2$$

$$(\Delta H^\circ = 13{,}5 \text{ ккал})$$

Вычтя это уравнение из уравнения фотохимической реакции

$$NO_2 \longrightarrow NO + O \qquad (\Delta H^\circ = 70{,}8 \text{ ккал})$$

и умножив результат на два, получим

$$O_2 \longrightarrow O + O \qquad (\Delta H^\circ = 114{,}6 \text{ ккал})$$

Как уже указывалось, для того чтобы процесс предиссоциации был возможен, необходимо соблюдение правил отбора. Эти правила могут быть нарушены путем помещения молекулы в электрическое или магнитное поле. Так, например, флюоресценция паров иода, возбужденных зеленой ртутной линией, может быть потушена достаточно интенсивным магнитным полем. Как показывают опыты, а также характер потенциальных кривых, при этом происходит диссоциация молекулы иода на атомы. При отсутствии магнитного поля этот процесс запрещен правилами отбора. При наложении магнитного поля в данном случае снимается правило, требующее постоянства момента количества движения

($\Delta I = 0$), и вследствие этого становится возможной предиссоциация. Такое явление получило название *магнитного тушения флюоресценции.*

Снимать условия запрета могут и посторонние атомы. Например, молекулы I_2 спонтанно диссоциируют в присутствии атомов кислорода или аргона при освещении светом с частотами из области дискретного спектра абсорбции ($\lambda = 5100$ Å). Такое явление получило название *индуцированной предиссоциации.* Оно обнаружено для молекулярных газов I_2, Br_2, Tl_2, S_2 и газов N_2, NO. В общем виде этот процесс можно записать так:

$$AB^* + X = A + B + X$$

Явление предиссоциации представляет очень большой интерес при проведении фотохимических реакций, так как, затрачивая небольшие количества энергии (меньшие, чем это соответствует сплошной области поглощения), удается вызвать распад молекулы на атомы. Особый интерес в этом отношении представляет явление индуцированной предиссоциации.

Элементарные фотохимические процессы можно свести к процессам двух типов:

1) первичному электронному возбуждению молекулы, распадающейся или превращающейся при последующем соударении;

2) спонтанной фотохимической диссоциации.

При освещении молекул светом, частоты которого соответствуют дискретной области абсорбции, возможны процессы первого типа, а при освещении светом, частоты которого соответствуют сплошной области спектра, — процессы второго типа.

При столкновении фотохимически возбужденных молекул с невозбужденными молекулами иного сорта иногда наблюдается диссоциация. Очевидно, этот процесс происходит вследствие передачи (при столкновении) возбужденными молекулами своей энергии невозбужденным молекулам. Если переданная энергия оказывается больше энергии диссоциации, молекулы распадаются. Передача энергии возбуждения другим молекулам называется *ударом второго рода.* Процесс диссоциации в результате удара второго рода получил название *сенсибилизированной диссоциации.* Впервые это явление было открыто на примере появления атомов водорода в смеси ртути и водорода при облучении этой смеси светом с длиной волны, соответствующей линии возбуждения ртути. Этот процесс можно схематически изобразить следующим образом:

$$Hg \xrightarrow{+h\nu} Hg^*$$
$$H_2 + Hg^* \longrightarrow H + H + Hg$$

Данный процесс вполне правдоподобен, поскольку энергия диссоциации молекул водорода равна 4,4 *эв*, а первый уровень возбуждения ртути соответствует энергии 4,9 *эв*.

При исследовании синтеза аммиака в тихом электрическом разряде было обнаружено, что процесс ускоряется в присутствии паров ртути. Оказалось, что это объясняется сенсибилизированной

диссоциацией водорода в присутствии ртути по рассмотренному выше механизму, а также реакцией

$$N_2^* + H_2 \longrightarrow H + H + N_2$$

Образование в результате этой реакции большого количества атомов водорода ускоряет процесс синтеза аммиака, так как в промежуточных стадиях синтеза участвуют атомы водорода.

§ 3. Диссоциация молекул под действием электронного или ионного удара

Обмен кинетическими энергиями при упругом ударе

Количество энергии, которыми обмениваются частицы, могут быть легко рассчитаны на основании закона сохранения количества движения и энергии. В результате столкновения может происходить ионизация атомов и молекул, а также диссоциация молекул на атомы.

Рассмотрим сначала обмен кинетическими энергиями упругих частиц при центральном ударе. Пусть m_1 — масса первой частицы, v_1 — скорость ее до удара, u_1 — скорость после удара; m_2 — масса второй частицы, v_2 — скорость ее до удара, u_2 — после удар. Согласно закону сохранения энергии сумма кинетических энергий частиц до удара равна сумме кинетических энергий частиц после удара, т. е.

$$m_1v_1^2 + m_2v_2^2 = m_1u_1^2 + m_2u_2^2 \qquad (II, 22)$$

Согласно закону сохранения количества движения суммы количеств движения до и после удара также должны быть равны, следовательно

$$m_1v_1 + m_2v_2 = m_1u_1 + m_2u_2 \qquad (II, 23)$$

Доля α энергии первой частицы, которая передается второй частице при ударе, равна

$$\alpha = \frac{m_2u_2^2 - m_2v_2^2}{m_1v_1^2} = \frac{m_1v_1^2 - m_1u_1^2}{m_1v_1^2} = 1 - \left(\frac{u_1}{v_1}\right)^2 \qquad (II, 24)$$

Величину α можно выразить через исходные скорости частиц следующим образом. Равенства (II, 22) и (II, 23) можно переписать так:

$$\begin{aligned} m_1\left(v_1^2 - u_1^2\right) &= m_2\left(u_2^2 - v_2^2\right) \\ m_1\left(v_1 - u_1\right) &= m_2\left(u_2 - v_2\right) \end{aligned} \qquad (II, 25)$$

Разделив верхнее уравнение на нижнее, получим

$$v_1 + u_1 = v_2 + u_2 \qquad (II, 26)$$

Умножив выражение (II, 26) на m_2 и вычтя полученное выражение из уравнения (II,23), найдем:

$$m_1v_1 + m_2v_2 - m_2v_1 - m_2u_1 = m_1u_1 - m_2u_2 \qquad \text{(II, 27)}$$

откуда

$$u_1 = \frac{2m_2v_2 + (m_1 - m_2)\,v_1}{m_1 + m_2} \qquad \text{(II, 28)}$$

Подставив выражение (II, 28) в уравнение (II, 24), будем иметь

$$\alpha = 1 - \left[\frac{(m_1 - m_2) + 2m_2\frac{v_2}{v_1}}{m_1 + m_2}\right]^2 \qquad \text{(II, 29)}$$

Если предположить, что скорость второй частицы $v_2 = 0$, то

$$\alpha = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \qquad \text{(II, 30)}$$

Если $m_1 = m_2$, то $\alpha = 1$, т. е. вся энергия первой частицы будет передана второй. Если $m_1 \ll m_2$, то, пренебрегая значением m_1 в знаменателе выражения (II, 30), получим

$$\alpha = \frac{4m_1}{m_2} \qquad \text{(II, 31)}$$

Допустим, что первая частица — электрон, а вторая — молекула водорода. Так как масса атома водорода в 1849 раз больше массы электрона

$$\alpha = 4\,\frac{1}{2 \cdot 1849} \approx 0{,}001$$

т. е. количество переданной энергии при этом будет очень мало. Электрон после удара переменит направление движения, почти полностью сохранив прежнюю скорость.

Так как масса электрона очень мала, он не может при соударении с молекулой передать ей свою кинетическую энергию и повысить ее вращательную или колебательную энергию. Для перехода кинетической энергии поступательного движения электрона в колебательную энергию молекулы наиболее выгоден удар вдоль оси молекулы. Но вследствие невыгодного соотношения масс даже при таком ударе молекуле может быть передана, как уже было показано выше, лишь небольшая доля кинетической энергии электрона. Несмотря на это, при некоторых обстоятельствах переход кинетической энергии поступательного движения электрона в колебательную энергию молекулы, с которой он сталкивается, оказывается возможным. Электрон своим электрическим полем может

так изменить внутреннее поле молекулы, что произойдет изменение ее колебательного состояния. Опыт показал, что электроны, обладающие энергией 5 *эв*, возбуждают колебательные кванты молекул азота и окиси углерода, причем вращательное движение молекул не изменяется. Если считать, что возбуждаются лишь первые колебательные кванты, то расчет показывает, что вероятность возбуждения азота равна 1/100, а возбуждения окиси углерода — 1/30. Величины же колебательных квантов этих молекул почти одинаковы. Различие вероятностей возбуждения указанных молекул объясняется тем, что молекула окиси углерода обладает собственным дипольным моментом, что увеличивает взаимодействие ее с электроном.

Переход кинетической энергии поступательного движения электрона в энергию электронного возбуждения атома или молекулы

Исходя из классических представлений, переход кинетической энергии поступательного движения электрона в энергию электронного возбуждения атома или молекулы можно рассматривать как неупругий удар. Удар, при котором энергия поступательного движения будет переходить во внутреннюю энергию, является неупругим. При неупругом ударе деформация соударяющихся тел увеличивается до тех пор, пока скорости их не станут одинаковыми (т. е. $u_1 = u_2 = u$), после чего шары перестанут давить друг на друга и будут двигаться вместе.

По закону сохранения количества движения

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 = (m_1 + m_2)\, u \qquad \text{(II, 32)}$$

откуда

$$u = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \qquad \text{(II, 33)}$$

Количество движения, которым обмениваются шары

$$k = m_1 v_1 - m_1 u = m_2 u - m_2 v_2 \qquad \text{(II, 34)}$$

Изменение кинетической энергии при неупругом ударе равно

$$I = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 - \left(\frac{1}{2} m_1 u^2 + \frac{1}{2} m_2 u^2\right) \qquad \text{(II, 35)}$$

Подставив в уравнение (II, 35) выражение (II, 33), получим

$$I = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (v_1 - v_2)^2 \qquad \text{(II, 36)}$$

Доля β кинетической энергии, переходящей во внутреннюю энергию молекулы (энергия электронного возбуждения)

$$\beta = \frac{I}{T} \leqslant \frac{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}(v_1 - v_2)^2}{m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2} \qquad (II,37)$$

Знак равенства соответствует центральному удару. При нецентральном ударе (знак $<$) доля переданной энергии меньше, чем при центральном. Если скорость ударяемой частицы $v_2 = 0$, то

$$\beta \leqslant \frac{m_2}{m_1 + m_2} \qquad (II,38)$$

и если при этом первая частица — электрон, а вторая — молекула, то $m_1 \ll m_2$ и, следовательно, при неупругом ударе $\beta = 1$, т. е. вся энергия электрона может целиком перейти в энергию электронного возбуждения атома или молекулы. Опыт показывает, что такой переход подчинен квантовым законам. Он возможен только тогда, когда энергия ударяющего электрона равна той энергии, которая необходима для перевода электрона в молекуле из заданного в любое другое состояние, разрешенное квантовыми условиями отбора. Столкновения между электронами и атомами или молекулами, которые ведут к возбуждению атомов или молекул за счет кинетической энергии электронов, называются *ударами первого рода.* Франк и Герц исследовали столкновения электронов с атомами и на основании результатов исследований разработали удобные методы определения резонансных, критических и ионизационных потенциалов атомов.

Возбуждение, или ионизация, атомов при столкновении их с электронами зависит от энергии или скорости последних. В большинстве случаев вероятность возбуждения молекулы или атома до соответствующего уровня энергии возрастает с возрастанием скорости электронов до определенного значения, а при дальнейшем увеличении скорости электронов вероятность возбуждения падает. *Вероятностью возбуждения* называется отношение числа столкновений электрона с атомом или молекулой, приводящих к возбуждению, к общему числу столкновений. Кривые, характеризующие зависимость вероятности возбуждения от скорости движения электронов, называются *кривыми функции возбуждения.* Положение максимума на кривой функции возбуждения зависит от мультиплетности исходного и возбужденного уровней (терм). При возбуждении термов той же мультиплетности, что и исходный терм атома, функция возбуждения нарастает довольно медленно, достигая максимального значения при очень больших скоростях электронов. Скорость электронов в этих случаях обычно в несколько раз превышает минимальное значение скорости электрона, при которой возможно возбуждение атома. Если же в результате соударения с электроном возбуждается терм иной мультиплетности, чем исходный, то функция возбуждения быстро достигает максимума и затем так же быстро спадает (рис. II, 8). Функция возбуждения для двух близких линий ртути показана на рис. II, 8. При возбуждении одной линии 2655 Å атом ртути переходит из нормального состояния 1^1S_0 в состояние 4^1D_2. При этом мультиплетность не меняется. Возбужденный атом через

некоторое время переходит из возбужденного состояния 4^1D_2 в состояние 2^3P_1, что связано с испусканием света с длиной волны 2655 Å. Возбуждение второй линии связано с переходом из состояния 1^1S_0 в состояние 4^3D_1. При этом происходит изменение спина, так называемая *интеркомбинация*. При интеркомбинации ударяющий и ударяемый электроны меняются местами. Для осуществления такого обмена необходимо определенное время, поэтому при малых скоростях электрона такой переход оказывается возможным, а при больших становится затруднительным.

Величина вероятности возбуждения существенно зависит от природы атомов и характера термов в них. Возбуждающее действие электронного удара более эффективно, чем действие света. Это объясняется тем, что электрическое поле электрона снимает запреты с переходов. Например, правило сохранения мультиплетности $\Delta S = 0$ при бомбардировке молекулы электронами заменяется менее жестким правилом $\Delta S = 0, \pm 1$.

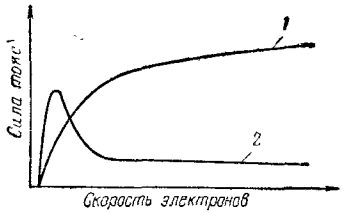


Рис. II, 8. Функция возбуждения для двух близких линий ртути:

1 — мультиплетности исходного и возбужденного термов одинаковы; *2* — мультиплетности исходного и возбужденного термов различны.

Это правило получается как следствие возможности обмена местами соударяющихся электронов, благодаря чему электронный спин может или остаться прежним, или измениться на $+1$ или на -1. Вероятность ионизации под действием электронного удара максимальна при энергии электронов в пределах от 100 до 200 *эв* и равна обычно нескольким десяткам процентов.

При бомбардировке молекулы электронами возможны различные процессы ионизации и диссоциации. До сих пор нет теории, которая позволила бы рассчитать вероятность того или иного процесса возбуждения молекулы или ее распада. Столкновение электронов, обладающих низкой энергией, с молекулами приводит обычно к переходу молекулы на более высокие вращательные, вибрационные или электронные энергетические уровни. При повышении скорости движения электронов наступает момент, когда энергия ударяющего электрона оказывается достаточной для ионизации молекулы. При дальнейшем повышении энергии электронов возбуждение ионизированной молекулы может привести к диссоциации, в результате которой появляются ионы с меньшей массой, а также нейтральные осколки молекулы. Потенциал, соответствующий наименьшей энергии электронов, при которой в результате столкновения электрона с молекулой происходит диссоциация молекулы с образованием ионов, носит название *потенциала появления*.

Эта энергия равна сумме энергии разрываемой химической связи, энергии диссоциации образовавшегося ионизированного осколка молекулы, кинетической энергии и энергии возбуждения всех образовавшихся осколков молекулы. Выраженная в электрон-вольтах, она численно равна потенциалу появления, выраженному в вольтах.

Ниже приведены потенциалы появления некоторых ионов в метане:

Реакция	Потенциал появления, *в*
$CH_4 \longrightarrow CH_4^+$	13,1
$CH_4 \longrightarrow CH_3^+ + H$	14,4
$CH_4 \longrightarrow CH_2^+ + H_2$	15,7
$CH_4 \longrightarrow H^+ + CH_2 + H$	22,7
$CH_4 \longrightarrow CH^+ + 3H$	23,3
$CH_4 \longrightarrow H^+ + C + 3H$	22,4

Диссоциация молекулы под действием удара электрона обычно следует непосредственно за возбуждением и похожа на рассмотренный уже процесс фотодиссоциации. В обоих случаях происходит переход молекулы или на кривую отталкивания, или в такую область кривой устойчивого возбуждения, в которой энергия молекулы оказывается больше энергии диссоциации на соответствующие продукты.

Интересно, что введение в молекулу изотопных атомов часто приводит к значительному изменению вероятности расщепления связи при бомбардировке электронами. Например, связь C—D в метане, этане и пропане слабее, чем связь C—H в тех же молекулах. Кроме того, изотопное замещение вообще приводит к ослаблению соседних со связью C—D связей C—H. Вероятность расщепления связи $^{12}C—^{12}C$ оказывается на 20% больше, чем вероятность расщепления связи $^{12}C—^{13}C$.

Рассмотрим расчет энергии связи по потенциалу появления. При бомбардировке пропана электронами потенциал появления иона $C_2H_5^+$ равен 14,5 *в* или

$$C_3H_8 = C_2H_5^+ + CH_3 \qquad (\Delta H^\circ = 14{,}5\ эв)$$

Энергия этой реакции должна равняться сумме энергии разрыва связи $D_{CH_3-C_2H_5}$ и энергии ионизации радикала $C_2H_5\bullet$. Потенциал появления иона $C_2H_5^+$ при диссоциации этана равен 15,2 *в* или

$$C_2H_5^+ + H = C_2H_6 \qquad (\Delta H^\circ = -15{,}2\ эв)$$

Потенциал появления в этом случае численно равен сумме энергии связи $D_{C_2H-H_5}$ и энергии ионизации $I_{C_2H_5}$ радикала $C_2H_5^\bullet$. Из термохимических данных получено:

$$CH_4 + C_2H_6 = C_3H_8 + 2H \qquad (\Delta H^\circ = 5{,}08\ эв)$$

Если эти уравнения сложить, то получим:

$$CH_4 = CH_2\bullet + H \qquad (\Delta H^\circ = 4{,}38\ эв)$$

т. е.

$$D_{CH_3-H} = 4{,}38\ эв$$

Полученное значение энергии связи С—Н достоверно с точностью до $\pm 0{,}2$ *эв* и соответствует величине $101 \pm 4{,}5$ *ккал/моль*. Эта величина близка к величине 103 *ккал/моль*, вычисленной теоретически, а также приблизительно совпадает со средним значением энергии связи, найденным кинетическим и фотохимическим методами, которые дают значения соответственно 108 и 94,8 *ккал/моль*.

При бомбардировке молекул электронами наблюдается появление не только положительных, но и отрицательных ионов. Так, при бомбардировке метана электронами наблюдается появление ионов CH_2^-, CH^-, C^- и H^-. Присоединение электронов к молекулам, радикалам или атомом обусловлено наличием у них сродства к электрону. При образовании отрицательных ионов очень часто энергия, выделяющаяся в результате присоединения электрона, превосходит энергию диссоциации молекулы. Например, для галогенов наблюдается процесс

$$e + X_2 \longrightarrow X^- + X$$

где X — галоген.

Аналогичный процесс протекает с участием галогеноводородов:

$$e + HCl \longrightarrow Cl^- + H$$

Образование отрицательных ионов наблюдается во многих газах (например, в NH_3, N_2O, SO_2, H_2S, H_2O), при этом образуются ионы NH^-, O^-, SO^-, HS^- и HO^-.

При столкновении электронов с возбужденными молекулами возможна передача энергии возбуждения молекулы электрону, в результате чего переход молекулы в нормальное состояние не сопровождается излучением (удар второго рода).

Ионизация молекул атомным и ионным ударом

Доля кинетической энергии, переходящей во внутреннюю энергию, как уже было показано, определяется выражением

$$\frac{I}{T} \leqslant \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

Если $m_1 \approx m_2$, то

$$T \geqslant 2I \qquad \text{(II. 39)}$$

т. е. кинетическая энергия ударяющей частицы должна быть приблизительно в 2 раза больше энергии возбуждения. Опытные данные подтверждают это заключение. Действительно, в случае ионизации атомов атомами энергия, при которой быстрый атом может ионизировать атом этого же газа, несколько превышает удвоенную энергию ионизации. Это видно из таблицы.

С повышением энергии ударяющего атома вероятность ионизации увеличивается, и чем тяжелее атом, тем выше его ионизирующая способность. Так, при энергии ударяющего атома 100 *эв* каж-

Таблица II,1. **Энергия ионизации атомов инертных газов**

Атомы	Удвоенная энергия ионизации, $2I$, *эв*	Энергия ударяющего атома, *эв*
He	49	60
Ne	43	60
Ar	31	40

дый атом Ar ионизирует в среднем около двух атомов Ar, 10 атомов Ne — приблизительно один атом Ne, а 100 атомов He ионизируют один атом He. При ионизации атомов ионами соотношения несколько изменяются. Ударяющий ион должен преодолеть отталкивание, возникающее в результате ионизации атома. В этом случае энергию ударяющего иона приближенно можно представить в виде суммы

$$V = 2(I + P) \qquad \text{(II, 40)}$$

где P — потенциальная энергия двух ионов, равная $e^2/(r_1 + r_2)$; (r_1 и r_2 — радиусы ионизирующего и вновь возникающего иона); I — потенциал ионизации.

Коэффициент 2 справедлив только для ионов, массы которых примерно одинаковы. Опытным путем найдено, что ионы Ar^+ начинают ионизировать атомы Ar по достижении скорости, соответствующей энергии 330 *эв*. Ионизация атомов He и Ne становится заметной лишь при скорости ударяющих ионов He^+ и Ne^+, отвечающей энергии больше 500 *эв*. При ударном возбуждении атомов и молекул потенциал возбуждения ионами много выше, чем потенциал возбуждения электронами.

§ 4. Термическая диссоциация

Термическая диссоциация молекул происходит или в результате поглощения молекулами инфракрасного излучения, или же в результате столкновения молекул. Диссоциация молекул в результате поглощения инфракрасного излучения принципиально ничем не отличается от фотохимической диссоциации.

При диссоциации молекул, вызванной столкновением молекул, главную роль играет колебательная и отчасти вращательная энергия молекул. Если в результате столкновения молекул колебательная энергия одной из них возрастает, то такая молекула при последующих столкновениях может перейти или в состояние с меньшим запасом колебательной энергии или в состояние с еще бо́льшим запасом колебательной энергии. Обычно в результате одного столкновения передается один колебательный квант. Вероятность передачи колебательных квантов путем со-

ударений быстро растет с температурой. Если в результате столкновений колебательная энергия двухатомной молекулы будет соответствовать колебательному квантовому числу $n_{v,\,\text{макс}} - 1$, то следующее соударение приведет к диссоциации этой молекулы, что может быть изображено схемой

$$X_{2\,(n_{v,\,\text{макс}}-1)} + X_2 \longrightarrow [X_{2\,(n_{v,\,\text{макс}})}X_2] \longrightarrow X + X + X_2$$

где выражение в квадратных скобках характеризует состояние в момент соударения.

В сложных молекулах накопление колебательной энергии идет по всем связям, поэтому общая колебательная энергия может превосходить энергию диссоциации. Эта накопленная колебательная энергия, мигрируя внутри молекулы, может сосредоточиться на одной из связей, что приведет к распаду молекулы. Если время сосредоточения энергии на определенной связи соизмеримо с промежутком времени между соударениями, то реакция термической диссоциации протекает по бимолекулярному закону. Если время, необходимое для сосредоточения колебательной энергии на одной связи, больше промежутка времени между двумя соударениями, то распад молекулы произойдет через некоторый промежуток времени после соударения, а диссоциация будет протекать по механизму мономолекулярной реакции.

Некоторую роль в процессе термической диссоциации молекул играет и вращательная энергия

$$E_r = \frac{I\omega^2}{2} \qquad \text{(II, 41)}$$

где I — момент инерции молекулы; ω — угловая скорость.

Подставив в выражение (II, 41) значение момента инерции

$$I = \mu r^2 \qquad \text{(II, 42)}$$

(где μ — приведенная масса двухатомной молекулы; r — расстояние между ядрами) и умножив числитель и знаменатель на μr^2, получим

$$E_r = \frac{\mu^2 r^2 r^2 \omega^2}{2\mu r^2} \qquad \text{(II, 43)}$$

Но $r\omega = v$ — линейной скорости вращения, поэтому выражение (II, 43) можно записать так:

$$E_r = \frac{\mu^2 v^2 r^2}{2\mu r^2} \qquad \text{(II, 44)}$$

Учитывая, что $\mu\omega r = P$ (где P — импульс вращения), получим

$$E_r = \frac{P^2}{2\mu r^2} \qquad \text{(II, 45)}$$

Из квантовой теории молекулы известно, что вращательная энергия молекул может быть выражена следующим образом:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} n_r (n_r + 1) \qquad \text{(II, 46)}$$

где h — универсальная постоянная Планка; n_r — вращательное квантовое число.

Внутренняя энергия $W(r)$ молекулы будет складываться из потенциальной $U(r)$ и вращательной E_r, т. е.

$$W(r) = U(r) + \frac{P^2}{2\mu r^2} \qquad \text{(II, 47)}$$

Продифференцируем это выражение. Тогда

$$W'(r) = -f(r) = \frac{dU(r)}{dr} - \frac{P^2}{\mu r^3} \qquad \text{(II, 48)}$$

где $f(r)$ — сила взаимодействия атомов.

Из последнего выражения, с учетом уравнений (II, 45) и (II, 46), видно, что при большом значении n_r центробежную силу $P^2/\mu r^3$ можно считать больше $dU(r)/dr$, т. е. сила $f(r)$ будет положительна. Другими словами, силы отталкивания будут больше сил притяжения и молекула распадется.

Если зависимость внутренней энергии от расстояния между ядрами для разных n_r представить графически, то получим семейство кривых (рис. II, 9). Все эти кривые при больших значениях r стремятся к одной асимптоте. При переходе к малым значениям r в отличие от потенциальных кривых невращающейся молекулы указанные кривые сначала проходят через максимум, а затем уже через минимум, отвечающий устойчивому состоянию. Здесь ординаты каждой точки кривой равны сумме потенциальной $U(r)$ и кинетической E_r энергий. При некотором вращательном квантовом числе максимум и минимум кривой исчезают и появляется точка перегиба. Следующая кривая уже не будет иметь ни максимума, ни минимума, т. е. будет кривой отталкивания.

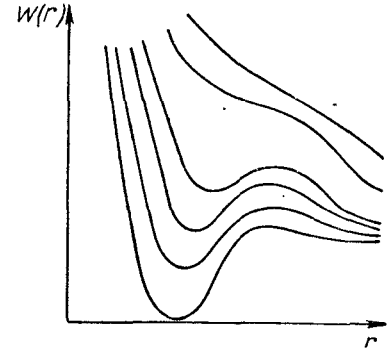


Рис. II, 9. Зависимость внутренней энергии двухатомной молекулы от расстояния между ядрами.

Распад молекулы только в результате увеличения ее вращательной энергии установлен для HgH. В линейчато-полосатом спектре испускания HgH при вращательном квантовом числе, равном 31, полоса обрывается. Это указывает на распад молекулы HgH при переходе ее на вращательный уровень энергии, определяющийся числом 31. При одновременном возбуждении колебаний распад молекулы происходит при меньших предельных числах n_r. Для молекулы, находящейся в колебательном квантовом состоянии $n_v'' = 1$, значение n_r, соответствующее диссоциации, равно 24; для $n_v'' = 2$ имеем $n_r = 17$ и для $n_v'' = 3$ вращательное квантовое число $n_r = 8$. Отсюда можно сделать вывод, что вращательная энергия в сумме с колебательной может оказывать существенное влияние на термический распад молекул.

§ 5. Диссоциация молекул на твердых поверхностях

Наличие твердой поверхности нередко облегчает диссоциацию. Известны случаи, когда активные центры реакции — атомы или радикалы — зарождаются на поверхности и затем инициируют реакции, происходящие в объеме. Например, если направить друг на друга нагретые до 520 °С струи водорода и кислорода, реакция

между ними не пойдет; реакцию удается вызвать только при температуре газов выше 560 °С. Если же в пересечение струй водорода и кислорода ввести нагретый до 520 °С кварцевый стержень, произойдет взрыв. Очевидно, активные центры реакции возникают на поверхности твердого тела и, переходя в объем, инициируют реакцию в объеме.

Диссоциация молекул на нагретых поверхностях может происходить по двум совершенно различным причинам: 1) в результате передачи энергии электронного возбуждения поверхностных атомов и молекул молекулам, ударяющимся о поверхность, и 2) вследствие уменьшения энергии диссоциации адсорбированных молекул на атомы.

Если диссоциация молекул на атомы обусловлена первой причиной, то она похожа на уже рассмотренный процесс индуцированной диссоциации. Возможность такого процесса передачи энергии подтверждается тушением кислородом флюоресценции адсорбированных на поверхности твердых тел красок. Под влиянием аналогичного действия поверхности происходит, по-видимому, диссоциация молекул галогенов на нагретых твердых поверхностях.

Иногда диссоциация молекул на поверхности является типичным гетерогенным процессом и вызвана тем, что, как легко показать, энергия диссоциации молекул, адсорбированных на поверхности, ниже, чем энергия диссоциации тех же молекул, находящихся в объеме.

Теплота диссоциации D двухатомной молекулы, находящейся в газе, обычно равна приблизительно 100 *ккал/моль*, теплота адсорбции молекулы $q \approx 10$ *ккал/моль*, а теплота адсорбции Q атома приблизительно равна 35 *ккал/г-атом*. Пользуясь законом Гесса, можно скомбинировать эти три величины так, чтобы получить интересующую нас величину D_s — теплоту диссоциации молекулы на поверхности. Реакцию образования молекулы в объеме можно записать так:

$$2X = X_2 + D$$

Если поверхность обозначить через S, то процесс адсорбции молекулы на поверхности можно записать следующим образом:

$$X_2 + S = X_2(S) + q$$

где $X_2(S)$ —молекула, адсорбированная на поверхности S.

Процесс адсорбции двух атомов на поверхности S можно записать так:

$$2X + S = 2X(S) + 2Q$$

Вычтя из суммы двух первых реакций третью, получим

$$2X(S) = X_2(S) + D + q - 2Q$$

Очевидно, что интересующая нас величина

$$D_s = D + q - 2Q$$

Если подставить указанные выше значения величин, входящих в последнее уравнение, то окажется, что

$$D_s = 100 + 10 - 2 \cdot 35 = 40 \text{ ккал/моль}$$

Таким образом, теплота диссоциации адсорбированной молекулы гораздо ниже, чем теплота диссоциации молекулы, находящейся в объеме. Если считать, что энергия активации процесса диссоциации близка к энергии диссоциации, то скорость диссоциации молекул на поверхностях будет выше, чем скорость диссоциации в объеме. Поверхность будет играть роль катализатора. Но катализатор не смещает положения равновесия, следовательно, концентрация атомов в объеме, независимо от того, имеется поверхность или нет, будет одной и той же. Если же в объеме возможен процесс, связанный с потреблением атомов, то при наличии поверхности этот процесс будет идти быстрее, чем чисто объемный процесс.

§ 6. Свободные атомы и радикалы

Свободные атомы и радикалы играют большую роль во многих химических процессах. В ряде случаев они являются теми активными центрами, которые стимулируют химический процесс. Это относится, в частности, к цепным реакциям. Радикалы отличаются от молекул наличием одной или нескольких свободных валентностей. Этим и объясняется во многих случаях их высокая реакционная способность.

Свободные радикалы можно получить различными способами: 1) термическим разложением металлоорганических или органических соединений; 2) фотохимическим разложением альдегидов и кетонов; 3) в результате реакции в электрическом разряде; 4) действием металлов на органические галогенопроизводные; 5) бомбардировкой молекул α-, β-, γ-лучами и нейтронами.

Разрыв ковалентной связи в молекулах газа обычно приводит к образованию двух нейтральных радикалов. Такие реакции называются *атомными* или *гомолитическими*. Разрыв ковалентной связи в молекуле может привести и к образованию двух противоположно заряженных ионов. Такие процессы называются *гетеролитическими*; они почти не наблюдаются в газах, но очень характерны для растворов. Объясняется это тем, что гетеролитический распад в газах требует затраты большой энергии на преодоление взаимного электростатического притяжения ионов. В растворах же большие диэлектрические проницаемости многих растворителей заметно понижают электростатическое притяжение ионов, по-

этому энергия гетеролитического разрыва ковалентной связи может стать ниже энергии гомолитического разрыва. Кроме того, гетеролитическому распаду способствует поляризация диссоциирующей связи под действием электрических полей полярных молекул растворителя.

Гетеролитический распад происходит тем легче, чем больше электрическая асимметрия разрываемой связи. Гомолитический разрыв ковалентных связей в растворах наблюдается только в том случае, если растворитель имеет небольшую диэлектрическую проницаемость, когда реагирующие связи мало полярны (например, C—C, C—H, C—N). При сильно полярных связях, таких, как O—H, N—H, C—Cl, обычно наблюдается гетеролитический распад, даже если растворитель имеет низкую диэлектрическую проницаемость.

Свободные органические радикалы обычно имеют нескомпенсированный электронный спин, поэтому проявляют парамагнитные свойства. Парамагнетизм можно рассматривать как индикатор на свободные радикалы.

Благодаря наличию у радикалов свободных валентностей энергия активации процессов, протекающих с их участием, имеет порядок величины энергии активации атомных реакций, и, следовательно, они идут с такой же большой скоростью, как и реакции, в которых участвуют атомы. Особенно интересны радикалы, имеющие две свободные валентности. К таким радикалам относятся двухвалентные атомы O, S, Se и радикал метилен $CH_2\cdot$, получающиеся в результате термического или фотохимического разложения диазометана ($CH_2N_2 \rightarrow CH_2\cdot + H_2$) или фотохимического разложения кетена ($CH_2{=}CO \rightarrow CH_2\cdot + CO$). Устойчивые органические бирадикалы могут быть получены путем отрыва двух атомов водорода от молекул углеводородов. Активные бирадикалы имеют большое значение в химических процессах, так как способствуют возникновению так называемых разветвленных цепных реакций.

§ 7. Образование молекул из атомов или радикалов

Стабильная молекула может образоваться в результате столкновения двух атомов или радикалов только в том случае, если некоторое количество энергии, не меньшее, чем суммарная кинетическая энергия сталкивающихся частиц, теряется в результате излучения или при столкновении с третьей частицей (роль которой может играть и поверхность твердого тела). Если потери энергии не будет, то молекула, возникшая в результате столкновения, после одного колебания разрушится, так как выделяющаяся при образовании связи энергия останется в этой молекуле, а ее достаточно, чтобы разорвать возникшую связь. Кроме того,

возникающая молекула будет обладать и кинетической энергией сталкивающихся частиц, которая после разрыва связи вновь перейдет в кинетическую энергию поступательного движения образовавшихся осколков (атомов или радикалов).

Как уже было сказано, возможны два механизма стабилизации возникшей молекулы: 1) стабилизация путем излучения и 2) стабилизация путем столкновения с третьей частицей *(тройной удар)*.

Можно показать, что стабилизация молекулы, возникающей при соударении атомов или радикалов, за счет процесса излучения — процесс маловероятный.

Рассмотрим, насколько реален процесс стабилизации молекулы путем излучения, связанного с колебательным и электронным переходами. Для такой стабилизации необходимо прежде всего наличие комбинирующихся уровней. Молекула, построенная из двух одинаковых атомов, вследствие отсутствия электрических зарядов вообще не может излучать электромагнитные колебания. Следовательно, в этом случае комбинирующихся вращательных и колебательных уровней нет. Только в молекулах, построенных из атомов с различной массой, появляются комбинирующиеся колебательные уровни. Возможность стабилизации возникающей молекулы в этом случае легко определить путем сопоставления продолжительностн соударенний τ со временем жизни возбужденной молекулы τ_0. Очевидно, чтобы процесс стабилизации был возможен, обе величины τ и τ_0 должны быть одного порядка. Возможность стабилизацин молекулы путем излучения характеризуется величиной

$$\gamma = \frac{\tau}{\tau_0} \qquad \text{(II, 49)}$$

Продолжительность соударения можно определить как

$$\tau = \frac{2d}{v} \qquad \text{(II, 50)}$$

где d — путь, проходимый одним атомом в поле другого; v — средняя относительная скорость движения атомов. Полагая $d = 2 \cdot 10^{-8}$ *см* и $v = 5 \cdot 10^4$ *см/сек*, получим $\tau \approx 10^{-12}$ *сек*.

Величину средней продолжительностн жизни колебательно возбужденной молекулы можно приблизительно оценить как время затухания классического вибратора

$$\tau_0 = \frac{3}{8\pi^2} \cdot \frac{c\mu}{e^{*2}} \lambda^2 \qquad \text{(II, 51)}$$

где c — скорость света; μ — приведенная масса молекулы; λ — длина излучаемой волны; e^* — эффективный заряд, равный p/r_0 (p — дипольный момент и r_0 — равновесное расстояние между атомами в молекуле).

Для молекулы HCl $\lambda = 3{,}52 \cdot 10^{-4}$ *см*; $p = 1{,}03 \cdot 10^{-18}$ СГСЕ; $r_0 = 1{,}282 \cdot 10^{-8}$ *см*. Поэтому $\tau_0 \approx 0{,}035$ *сек* $\approx 10^{-2}$ *сек*. Отсюда $\gamma = 10^{-10}$, т. е. различие между τ и τ_0 настолько велико, что стабилизация молекулы HCl путем излучения колебательного кванта практнчески невозможна. Стабилизация молекулы путем излучения, связанного с электронным переходом, имеет бо́льшую вероятность, чем рассмотренный выше процесс, но вероятность ее также невелика. Как известно, время жизнн электронно-возбужденного атома или молекулы $\tau_0 \approx 10^{-8}$ *сек*, а так как продолжительность соударения $\tau \approx 10^{-12}$ *сек*, то величина γ оказывается равной 10^{-4}.

Наиболее вероятна стабилизация путем тройного удара:

$$A + B + M \longrightarrow AB + M$$

где M — третья частица.

Вероятность стабилизации тем больше, чем больше степеней свободы у третьей частицы. Например, стабилизация молекулы водорода за счет процесса

$$H + H + H_2 \longrightarrow H_2 + H_2$$

более эффективна, чем за счет одновременного столкновения трех атомов

$$H + H + H \longrightarrow H_2 + H$$

Твердое тело можно рассматривать как частицу с огромным числом степеней свободы, поэтому столкновение ударяющих частиц с поверхностью особенно эффективно в отношении рассеяния энергии и стабилизации возникающей молекулы. Поверхность, как мы уже видели, может оказаться местом, где облегчен процесс диссоциации молекул, в результате чего на ней генерируются активные частицы (атомы и радикалы). Но поверхность может играть также роль ингибитора, т. е. способствовать гибели атомов и радикалов.

Механизм рекомбинации атомов на поверхностях может быть двояким. Наиболее простой путь — это одновременное столкновение на поверхности двух атомов, что схематически можно записать так:

$$A + A + S \longrightarrow A_2 + S$$

Выделяющаяся при этом энергия передается поверхности и нагревает твердое тело. При большом числе рекомбинирующихся атомов поверхность сильно разогревается. Примером может служить сильное разогревание твердых тел при рекомбинации на их поверхности атомов водорода (атомная водородная сварка).

Скорость рекомбинации атомов зависит в ряде случаев от природы вещества поверхности. Установлено, например, что скорость рекомбинации атомов водорода на различных поверхностях убывает в следующем ряду: Pt, Pd, W, Fe, Cr, Ag, Cu, Pb.

Иногда процесс рекомбинации атомов на поверхности твердых тел является типичным гетерогенным процессом. Это проявляется в том, что скорость рекомбинации существенно зависит от химической природы поверхности. Так, наличие мономолекулярного слоя воды на поверхности кварца и стекла значительно затрудняет рекомбинацию атомов водорода и кислорода, галогениды щелочных металлов затрудняют рекомбинацию атомов хлора. На гетерогенность процесса указывает и зависимость скорости рекомбинации атомов от температуры. Понижение температуры поверх-

ности часто способствует рекомбинации (например, рекомбинация атомов водорода с понижением температуры ускоряется).

Первой стадией гетерогенного процесса рекомбинации является адсорбция атомов на поверхности. Количество адсорбированных атомов зависит от природы поверхности и от температуры. Атомы, находящиеся в газовой фазе, ударяясь об атомы, адсорбированные на поверхности, реагируют с ними и образуют молекулы. Последней, третьей стадией такого процесса является десорбция возникших молекул. Такой гетерогенный процесс рекомбинации атомов на поверхностях схематически можно изобразить следующим образом:

$$A + S \rightleftarrows A(S)$$
$$A + A(S) \rightleftarrows A_2(S)$$
$$A_2(S) \rightleftarrows A_2 + S$$

Гетерогенная реакция рекомбинации атомов характеризуется вполне определенной энергией активации. Энергия активации рекомбинации атомов водорода на поверхности стекла равна 0,9 *ккал/моль*, а на поверхности платины — 3 *ккал/моль*. Более высокое значение энергии активации реакции рекомбинации атомного водорода на платине объясняется большей прочностью связи атомного водорода с платиной.

ГЛАВА III

ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Основной теоретической задачей в химической кинетике является создание такой системы взглядов и уравнений, которая позволила бы, исходя из молекулярных параметров реагирующих компонентов и внешних условий протекания процесса, вычислить его скорость. К молекулярным параметрам относятся масса реагирующих молекул, геометрическая конфигурация, порядок связи отдельных атомов и атомных групп в молекуле, энергетическая характеристика отдельных связей, совокупность возможных энергетических состояний молекулы. Под внешними условиями понимается давление (или концентрации), температура, условия, в которых осуществляется процесс (например, проведение реакции в статических условиях или в потоке). В решении этой задачи важным этапом является интерпретация кинетических закономерностей при химических превращениях с позиций молекулярно-кинетической теории, поэтому настоящая глава и посвящается тем основам молекулярно-кинетической теории, которые будут использованы далее при решении поставленной задачи.

§ 1. Закон распределения Больцмана

Рассмотрим изолированную систему, состоящую из N одинаковых, но обладающих различной энергией молекул и занимающую постоянный объем V. Пусть каждая из N_1 молекул обладает энергией ε_1, каждая из N_2 молекул — энергией ε_2 и т. д. или, другими словами, N_1 молекул находится на энергетическом уровне ε_1, N_2 молекул — на энергетическом уровне ε_2 и т. д. Очевидно, полная энергия системы

$$E = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + N_2\varepsilon_2 + \ldots = \sum N_i\varepsilon_i \qquad \text{(III, 1)}$$

а числа N, N_1, N_2 и т. д. связаны соотношением

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \ldots = \sum N_i \qquad \text{(III, 2)}$$

Будем считать состояние системы известным и определенным, если известно распределение молекул по энергетическим уровням, т. е. известны числа N_1, N_2, N_3 ...

Термодинамическая (статистическая) вероятность (см. т. I, гл. III, § 8) данного состояния рассматриваемой нами системы определяется соотношением

$$W = \frac{N!}{N_1!\, N_2!\, N_3 \ldots} = \frac{N!}{\prod\limits_i N_i!} \qquad \text{(III, 3)}$$

где $\prod\limits_i$ — произведение i сомножителей.

Между вероятностью состояния системы и ее энтропией, как известно, существует определенная связь:

$$S = k \ln W + C \qquad \text{(III, 4)}$$

где k — постоянная Больцмана; C — произвольная постоянная величина.

Подставим в уравнение (III, 4) выражение (III, 3). Тогда

$$\ln W = \frac{S - C}{k} = \ln N! - \ln N_1! - \ln N_2! - \ln N_3! - \ldots =$$

$$= \ln N! - \sum \ln N_i! \qquad \text{(III, 5)}$$

Так как в молекулярных системах значения N_i очень велики, можно без существенной ошибки применить приближенную формулу Стирлинга:

$$\ln N! = N \ln N - N \qquad \text{(III, 6)}$$

Тогда

$$\frac{S - C}{k} = N \ln N - N - \sum N_i \ln N_i + \sum N_i = N \ln N - \sum N_i \ln N_i \qquad \text{(III, 7)}$$

Соотношение (III, 7), так же как уравнения (III, 3) и (III, 4), справедливо для любого состояния системы; будем использовать это соотношение для нахождения законов, характеризующих состояния равновесия, когда S и W принимают максимальные значения. Рассмотрим все возможные изменения энтропии, связанные с изменениями чисел N_i, т. е.

$$dS_1 = \frac{\partial S}{\partial N_1} dN_1; \quad dS_2 = \frac{\partial S}{\partial N_2} dN_2; \quad dS_3 = \frac{\partial S}{\partial N_3} dN_3$$

В состоянии равновесия общее изменение энтропии системы при постоянных массе и энергии равно нулю, т. е.

$$\delta S = \sum dS_i = 0 \qquad \text{(III, 8)}$$

Дифференцируя уравнение (III, 7) по N_i, получим

$$dS_1 = -k (1 + \ln N_1)\, dN_1$$

аналогично

$$dS_2 = -k (1 + \ln N_2)\, dN_2 \text{ и т. д.}$$

Суммируя все приращения S и принимая во внимание, что k не может быть равна нулю, получим условие максимума энтропии

$$\sum (\ln N_i + 1)\, dN_i = 0 \qquad \text{(III, 9)}$$

К этому уравнению, вытекающему из условия равновесия, для изолированной системы следует добавить еще два условия, выражающие постоянство общего числа молекул и полной энергии системы, т. е.

$$\delta N = \sum dN_i = 0 \qquad \text{(III, 10)}$$

$$\delta E = \sum \varepsilon_i\, dN_i = 0 \qquad \text{(III, 11)}$$

Используя метод Лагранжа, умножим соотношения (III, 10) и (III, 11) соответственно на неопределенные множители λ и μ. Суммируя полученные уравнения с уравнением (III, 9), получим

$$\sum (\ln N_i + 1 + \lambda + \mu\varepsilon_i)\, dN_i = 0 \qquad \text{(III, 12)}$$

Далее следует отметить, что из величин dN_i не все являются независимыми, так как их связывают между собой условия (III, 10), (III, 11), с помощью которых два дифференциала могут быть выражены через остальные. Однако произвольные множители λ и μ всегда можно подобрать так, что два коэффициента при дифференциалах dN_i в сумме (III, 12) окажутся равными нулю, например:

$$\ln N_1 + 1 + \lambda + \mu\varepsilon_1 = 0$$

и

$$\ln N_2 + 1 + \lambda + \mu\varepsilon_2 = 0$$

Тогда в сумме (III, 12) останутся лишь слагаемые, содержащие независимо изменяющиеся величины dN_i, и в общем случае сумма может быть равна нулю только тогда, когда и каждый из остальных $i-2$ коэффициентов равен нулю. Таким образом, для изолированной системы, находящейся в состоянии равновесия, справедливо равенство

$$\ln N_i + 1 + \lambda + \mu\varepsilon_i = 0 \qquad \text{(III, 13)}$$

которое можно представить также в следующем виде:

$$N_i = Ae^{-\mu\varepsilon_i} \qquad \text{(III, 14)}$$

где $A = e^{-(\lambda+1)}$.

Можно показать, что

$$\mu = \frac{1}{kT}$$

и уравнение (III, 14) представить в виде основного уравнения закона Больцмана:

$$N_i = Ae^{-\varepsilon_i/kT} \qquad \text{(III, 15)}$$

согласно которому в равновесной системе число молекул, обладающих некоторой энергией ε, пропорционально множителю $e^{-\varepsilon/kT}$. Этот множитель называют *больцмановским множителем.* Что касается величины A, стоящей перед больцмановским множителем, то она зависит от температуры, числа молекул в системе, а также от свойств самих молекул.

Закон Больцмана можно представить в иной форме:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{Q} \qquad \text{(III, 16)}$$

где $Q = \sum e^{-\varepsilon_i/kT}$ — *сумма состояний,* или *статистическая сумма* (см. т. 1, гл. X, § 1).

Поскольку закон распределения был выведен для системы постоянного объема, разделив числа молекул N_i и N на этот объем, получим выражения для концентраций

$$\frac{n_i}{n} = \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{Q} \qquad \text{(III, 17)}$$

где n_i и n — количество молекул в 1 $см^3$, т. е. концентрации.

Рассмотрим более сложную систему,а именно систему из N молекул типа А и N' молекул типа В. Пусть молекулы первого типа распределяются по энергетическим уровням ε_1, ε_2, ..., ε_i, а молекулы второго типа — по уровням ε'_1, ε'_2, ..., ε'_j. Если в каком-то состоянии соответствующие числа распределения равны N_1, N_2, ..., N_i и N'_1, N'_2, ..., N'_j, то термодинамическая вероятность такого состояния определится уравнением

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \ldots N_i!} \cdot \frac{N'!}{N'_1! N'_2! \ldots N'_j!}$$

Используя, как и прежде, приближенную формулу Стирлинга (III, 6), получим

$$\ln W = N \ln N - \sum N_i \ln N_i + N' \ln N' - \sum N_j \ln N_j$$

Условием максимальной вероятности в этом случае будет

$$\sum (\ln N_i + 1)\, dN_i + \sum (\ln N_j + 1) = 0 \qquad \text{(III, 18)}$$

К этому условию следует добавить три дополнительных условия, два из которых выражают постоянство общего числа молекул каждого типа, а именно

$$\sum_i dN_i = 0 \qquad \text{(III, 19)}$$

$$\sum_j dN_j = 0 \qquad \text{(III, 20)}$$

а третье связано с постоянством полной энергии

$$\sum \varepsilon_i \, dN_i + \sum \varepsilon_j \, dN_j = 0 \qquad \text{(III, 21)}$$

так как, очевидно, нельзя говорить о постоянстве запаса энергии совокупности молекул каждого типа в отдельности.

Умножив равенства (III, 19) и (III, 20) на произвольные множители λ и λ', а равенство (III, 21) — на множитель μ и сложив полученные выражения, получим

$$\sum (\ln N_i + 1 + \lambda + \mu\varepsilon_i) \, dN_i + \sum (\ln N_j + 1 + \lambda' + \mu\varepsilon_j) \, dN_j = 0 \qquad \text{(III, 22)}$$

Так как dN_i и dN_j взаимно независимы, общее условие равновесия (III, 22) соблюдается, если все коэффициенты при dN_i и dN_j равны нулю, т. е.

$$\begin{aligned} \ln N_i + 1 + \lambda + \mu\varepsilon_i &= 0 \\ \ln N_j + 1 + \lambda' + \mu\varepsilon_j &= 0 \end{aligned} \qquad \text{(III, 23)}$$

Таким образом, для смеси газов получим два уравнения, аналогичные уравнению (III, 14):

$$\begin{aligned} N_i &= Ae^{-\mu\varepsilon_i} \\ N_j &= A'e^{-\mu\varepsilon_j} \end{aligned} \qquad \text{(III. 24)}$$

Из этих уравнений видно, что множитель A действительно зависит от природы газа, а величина μ остается во всех случаях неизменной и равной, как можно показать, $1/kT$. Следовательно, для смеси двух газов справедливы два закона распределения:

$$\begin{aligned} N_i &= Ae^{-\varepsilon_i/kT} \\ N_j &= A'e^{-\varepsilon_i/kT} \end{aligned} \qquad \text{(III, 25)}$$

Полученные соотношения можно распространить на газовую смесь, содержащую любое число компонентов.

§ 2. Закон Максвелла — Больцмана

При выводе экспоненциального закона Больцмана в виде уравнений (III, 15), (III, 16) или (III, 25) не учитывалось положение молекул в пространстве и никак не оговаривался характер энергии ε, которой может обладать молекула. Поэтому полученные уравнения можно использовать для характеристики распределения общей энергии и любого вида энергии, будь то энергия поступательного или вращательного движения, энергия колебаний и т. д., при том, однако, условии, что суммарная энергия рассматриваемой системы постоянна. Далее, не учитывалась возможность пребывания молекулы на промежуточных энергетических уров-

нях (между ε_1, ε_2, ..., ε_i). С другой стороны, никак не оговаривалось взаимное расположение уровней ε_1, ε_2, ..., ε_i, поэтому, полагая, что они расположены бесконечно близко друг от друга, можем считать найденное распределение непрерывным. В этом параграфе рассмотрено применение закона Больцмана к системам, в которых энергия молекул изменяется непрерывно от нуля до бесконечно большого значения.

Решим вопрос о том, какое число молекул, имеющих энергию между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$, в то же самое время может быть охарактеризовано значениями импульсов, лежащих в пределах от p_1 до $p_1 + dp_1$, от p_2 до $p_2 + dp_2$ и т. д. и находится в части пространства с координатами в пределах от q_1 до $q_1 + dq_1$, от q_2 до $(q_2 + dq_2)$ ... . В общем виде энергию молекулы как сумму кинетической и потенциальной энергий можно представить функцией координат и импульсов:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пот}} + \varepsilon_{\text{кин}} = w(q_1, q_2, q_3, \ldots, q_s) + \frac{1}{2m}\left(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + \ldots + p_s^2\right) \quad \text{(III, 26)}$$

При этом считается, что для описания положения молекулы и всех ее движущихся частей в фазовом пространстве необходимо s пространственных координат q и s импульсов p, характеризующих кинетические энергии всех возможных движений молекул, связанных с изменением координат q. Число молекул dN, удовлетворяющих заданной выше характеристике, пропорционально элементу многомерного объема

$$dq_1\, dq_2\, dq_3 \ldots dq_s\, dp_1\, dp_2\, dp_3 \ldots dp_s$$

точно так же, как число молекул в элементе объема трехмерного пространства пропорционально объему этого элемента. Число dN, очевидно, должно быть пропорционально больцмановскому множителю $Ae^{-\varepsilon/kT}$ и общему числу N молекул в системе.

Итак, вводя новый коэффициент пропорциональности C, получим

$$dN = CNe^{-\varepsilon/kT}\, dq_1\, dq_2 \ldots dq_s,\, dp_1,\, dp_2 \ldots dp_s \quad \text{(III, 27)}$$

Применим соотношение (III, 27) к идеальному одноатомному газу, в котором состояние каждой молекулы полностью характеризуется тремя пространственными координатами и тремя соответствующими импульсами. Полученные результаты будут относиться и к идеальному газу с молекулами любой сложности, если считать эти молекулы упругими шарами и учитывать энергию только поступательного движения. Так как s в данном случае равно трем, запишем

$$dN = CNe^{-\varepsilon/kT}\, dx\, dy\, dz\, m d\dot{x}\, m d\dot{y}\, m d\dot{z} \quad \text{(III, 28)}$$

где $\dot{x}$, $\dot{y}$ и $\dot{z}$ — компоненты скорости молекулы.

Общее число молекул N, очевидно, можно найти путем интегрирования уравнения (III, 28). Предел интегрирования по пространственным координатам x, y и z ограничен объемом системы, а предел интегрирования по скоростям — полной энергией системы:

$$\int_0^N dN = CN \int_{-\infty}^{+\infty} \int\int\int\int e^{-\varepsilon/kT}\, dx\, dy\, dz\, m dx\, m dy\, m dz \qquad \text{(III, 29)}$$

Так как $\int_0^N dN = N$, то N сокращается. Интеграл $\int\int\int dx\, dy\, dz$ равен общему объему системы V. Отсюда

$$1 = CVm^3 \int_{-8}^{+\infty} \int e^{-\varepsilon/kT}\, dx\, dy\, dz \qquad \text{(III, 30)}$$

Для идеального одноатомного газа энергия молекулы

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \qquad \text{(III, 31)}$$

причем, так как скорости $\dot{x}$, $\dot{y}$ и $\dot{z}$ взаимно независимы, интегрирование может быть выполнено по трем переменным так, что

$$\frac{1}{C} = Vm^3 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\dot{x}^2/2kT}\, d\dot{x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\dot{y}^2/2kT}\, d\dot{y} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m\dot{z}^2/2kT}\, d\dot{z} \qquad \text{(III, 32)}$$

и сводится к отысканию трех однотипных интегралов.

Как известно, $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$. Следовательно

$$\frac{1}{C} = Vm^3 \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{3/2} = (2\pi mkT)^{3/2} V \qquad \text{(III, 33)}$$

Значение константы C получено для молекул, движущихся в трехмерном пространстве, т. е. обладающих тремя степенями свободы поступательного движения. Если же движение ограничено плоскостью размером $l_1 \cdot l_2$, то, как легко показать путем аналогичного преобразования уравнения (III, 29), соответствующая константа будет иметь значение

$$\frac{1}{C'} = (2\pi mkT)\, l_1 l_2 \qquad \text{(III, 34)}$$

При одномерном движении по пути l получим

$$\frac{1}{C''} = (2\pi mkT)^{1/2}\, l \qquad \text{(III, 35)}$$

Интегрируя уравнение (III, 27) слева по всему числу молекул, а справа — по всем возможным значениям координат и импульсов, получим

$$N = NC \int \ldots \int e^{-\varepsilon/kT}\, dq_1 \ldots dq_s\, dp_1 \ldots dp_s \qquad \text{(III, 36)}$$

откуда

$$\frac{1}{C} = \int \ldots \int e^{-\varepsilon/kT}\, dq_1 \ldots dq_s\, dp_1 \ldots dp_s \qquad \text{(III, 37)}$$

Сопоставив выражения (III, 37) и (III, 27), будем иметь

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT}\, dq_1 \ldots dq_s\, dp_1 \ldots dp_s}{\int \ldots \int e^{-\varepsilon/kT}\, dq_1 \ldots dq_s\, dp_1 \ldots dp_s} \qquad \text{(III, 38)}$$

Закон распределения, записанный в виде уравнения (III, 38), называется *законом Максвелла — Больцмана* и является одним из основных законов статистической физики. С его помощью можно решать многие задачи физической химии. Сам Максвелл использовал этот закон для выяснения распределения молекул по скоростям (закон Максвелла), а Больцман — для нахождения распределения молекул по энергиям. Значение закона Максвелла — Больцмана заключается также в возможности вычисления различных статистических средних свойств молекул — скоростей, энергий и т. д.

Среднее значение $\overline{P}$ какого-либо свойства P, зависящего от координат и импульсов молекул, можно определить путем умножения числа молекул в данной группе на значение свойства P, постоянного для молекул данной группы, путем суммирования всех возможных произведений этого типа и деления полученной суммы на общее число молекул, т. е.

$$\overline{P} = \frac{\int P\, dN}{N} = C \int \ldots \int e^{-\varepsilon/kT} P\, dq_1 \ldots dq_s dp_1 \ldots dp_s = \frac{\int \ldots \int e^{-\varepsilon/kT} P\, dq_1 \ldots dq_s dp_1 \ldots dp_s}{\int \ldots \int e^{-\varepsilon/kT}\, dq_1 \ldots dq_s dp_1 \ldots dp_s} \qquad \text{(III, 39)}$$

По этому уравнению и вычисляют средние статистические значения различных свойств (примеры см. в следующем параграфе). Наши расчеты будут относиться к идеальному одноатомному газу, для которого уравнение (III, 39) можно представить в виде

$$\overline{P} = \frac{\int\int\int\int\int\int e^{-\varepsilon/kT} P\, dx\, dy\, dz dp_u dp_v dp_w}{\int\int\int\int\int\int e^{-\varepsilon/kT}\, dx\, dy\, dz dp_u dp_v dp_w} \qquad \text{(III, 40)}$$

При расчетах также будут использованы уже известные по соотношениям (III, 33), (III, 34) и (III, 35) значения интеграла в знаменателе.

§ 3. Применение закона Максвелла — Больцмана к идеальному газу

а) Определение среднего значения компоненты скорости молекулы в данном направлении

Вычислим среднее значение скорости u вдоль какой-либо из осей координат, например x, приняв, что x может иметь только положительные значения, а все возможные скорости лежат в пределах от 0 до ∞. Это допущение объясняется тем, что нас интересует только средняя абсолютная величина скорости вдоль оси x. Это среднее значение для движения справа налево и слева направо одно и то же. Поскольку нас не интересуют в данном случае ни другие составляющие общей скорости молекулы, ни изменение положения молекулы относительно осей y и z, мы должны учесть единственный переменный импульс mu и изменение только одной пространственной координаты x. Тогда, в соответствии с уравнением (III, 40), получим

$$\bar{u} = \frac{\int_0^{\infty} \int e^{-mu^2/2kT} u \, dx m \, du}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-mu^2/2kT} \, dx m \, du} \qquad \text{(III, 41)}$$

Интеграл в знаменателе [см. уравнение (III, 35)] равен $(2\pi mkT)^{1/2} l$, где l — достижимое значение координаты x при движении в данном направлении. В числителе интегрирование от 0 до ∞ по всем значениям x даст l, а интеграл

$$m \int_0^{\infty} e^{-mu^2/2kT} u \, du$$

легко берется с помощью подстановки $y = mu^2/2kT$ и равен kT. Таким образом, числитель равен lkT, а искомая средняя скорость

$$\bar{u} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \qquad \text{(III, 42)}$$

Это выражение для средней скорости движения в данном направлении используется в теории химической кинетики (теория активного комплекса).

б) Определение среднего значения квадрата скорости одномерного движения и средней кинетической энергии молекулы для одной степени свободы

Как и в предыдущем разделе, учитывая единственный переменный импульс mu и одну координату x, получим

$$\bar{u}^2 = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-mu^2/2kT} u^2\, dx\, m\, du}{\int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-mu^2/2kT}\, dx\, m\, du} \qquad \text{(III, 43)}$$

Следует отметить, что в числителе этого выражения интегрирование по импульсу производится от $-\infty$ до $+\infty$, т. е. по всем возможным значениям скорости, как положительным, так и отрицательным. Это связано с тем, что значение квадрата скорости не зависит от ее направления. Интеграл в знаменателе равен $(2\pi mkT)^{1/2} l$. В числителе интегрирование по координате x даст величину l. Остается, таким образом, интеграл

$$m\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mu^2/2kT} u^2\, du$$

Обозначим $m/2kT$ через a. Тогда интегрирование сведется к взятию табличного интеграла вида $m\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2}x^2\, dx$, который равен

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{1/2} (kT)^{3/2}$$

Следовательно,

$$\bar{u}^2 = \frac{\left(\frac{2\pi}{m}\right)^{1/2} (kT)^{3/2} l}{(2\pi mkT)^{1/2} l} = \frac{kT}{m} \qquad \text{(III, 44)}$$

а средняя кинетическая энергия молекулы для одной степени свободы

$$\frac{1}{2} m\bar{u}^2 = \frac{1}{2} kT \qquad \text{(III, 45)}$$

в) Определение средней скорости молекул в трехмерном пространстве

Полную кинетическую энергию молекулы ε можно выразить как через общую скорость c, так и через ее составляющие вдоль координатных осей u, v и w:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mc^2 = \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) \qquad \text{(III, 46)}$$

Согласно уравнению (III, 39) среднее значение скорости $\bar{c}$ (если сразу опустить интегрирование по пространственным координатам, которое, как должно быть ясно из предыдущего, и в числителе, и в знаменателе даст в качестве сомножителя объем системы) запишется так:

$$\bar{c} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon/kT} c\, dp_u\, dp_v\, dp_w}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon/kT}\, dp_u\, dp_v\, dp_w} \qquad \text{(III, 47)}$$

Интеграл в знаменателе выражения (III, 47) равен $(2\pi mkt)^{3/2}$ [см. уравнение (III, 33)]. Следовательно,

$$\bar{c} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-mc^2/2kT} c\, du\, dv\, dw \qquad \text{(III, 48)}$$

Для дальнейшего интегрирования необходимо перейти от прямоугольных координат к сферическим, введя радиус-вектор, тождественный в данном случае модулю вектора скорости c, а также долготу φ и широту ν. Произведение $du\,dv\,dw$ можно рассматривать как элемент объема. В сферических координатах этот объем можно выразить через радиус-вектор, широту и долготу:

$$du\, dv\, dw = c^2 \sin\nu\, d\nu\, d\varphi\, dc \qquad \text{(III, 49)}$$

Тогда выражение (III, 48) примет вид

$$\bar{c} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int\int\int e^{-mc^2/2kT} c^3 \sin\nu\, d\nu\, d\varphi\, dc \qquad \text{(III, 50)}$$

причем пределы интегрирования (для учета всех возможных значений скоростей) должны быть следующие: по скорости — от 0 до ∞, по широте — от 0 до π и по долготе — от 0 до 2π. Поскольку переменные ν, φ и c независимы, тройной интеграл можно заменить тремя интегралами:

$$\bar{c} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi} \sin\nu\, d\nu \int\limits_0^{\infty} e^{-mc^2/2kT} c^3\, dc \qquad \text{(III, 51)}$$

Два первых интеграла дадут, очевидно, множитель 4π, а третий интеграл легко приводится к табличному и равен $2(kT/m)^2$.

Таким образом, окончательно получим

$$\bar{c} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi \cdot 2\left(\frac{kT}{m}\right)^2 = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \qquad \text{(III, 52)}$$

г) Определение среднего квадрата скорости для трех степеней свободы, среднего значения полной кинетической энергии молекулы и средней квадратичной скорости

Повторив выкладки раздела «в», но подставив в исходное уравнение (типа III, 47) вместо c величину c^2, получим

$$\bar{c}^2 = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty e^{-mc^2/2kT} c^2\, dc \qquad \text{(III, 53)}$$

Интеграл в уравнении (III, 53) равен $3(\pi/2)^{1/2}(kT/m)^{5/2}$. Следовательно,

$$\bar{c}^2 = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi \cdot 3\left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/2}\left(\frac{kT}{m}\right)^{5/2} = \frac{3kT}{m} \qquad \text{(III, 54)}$$

Среднее значение полной кинетической энергии молекулы на основании уравнения (III, 54) можно записать так:

$$\frac{1}{2} m\bar{c}^2 = \frac{3}{2} kT \qquad \text{(III, 55)}$$

Оно, очевидно, в три раза больше средней энергии, рассчитанной на одну степень свободы [см. уравнение (III, 45)].

Наконец, средняя квадратичная скорость, определяемая как корень квадратный из среднего квадрата скорости, равна

$$\sqrt{\bar{c}^2} = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{1/2} \qquad \text{(III, 56)}$$

Эта последняя величина, очевидно, отличается от средней скорости, определяемой соотношением (III, 52):

$$\sqrt{\bar{c}^2}/\bar{c} = (3\pi/8)^{1/2} = 1{,}085$$

д) Определение распределения молекул по скоростям (закон Максвелла)

Найдем сначала число молекул dN_u, составляющая скорости которых u вдоль оси x лежит в пределах от u до $u + du$, независимо от значений других составляющих скоростей, а также от положения молекул в пространстве. Исходя из общего закона распределения в наиболее удобной для данного случая форме [см. уравнение (III, 38)], можно, во-первых, сразу же опустить интегрирование по пространственной координате, во-вторых, следует учитывать изменение одного лишь импульса p_u, поскольку значения двух других импульсов для нас безразличны. С учетом этих

допущений выражение (III, 38) можно записать так:

$$\frac{dN_u}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_u/kT}\,dp_u}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_u/kT}\,dp_u} \qquad \text{(III, 57)}$$

Это уравнение выражает долю молекул, импульс p_u которых лежит в пределах от p_u до $p_u + dp_u$, и составляющая u скорости, очевидно, — в пределах от u до $u + du$. Так как интеграл в знаменателе равен [см. уравнение (III, 35)] $(2\pi mkT)^{1/2}$, окончательно получим выражение

$$\frac{dN_u}{N} = \frac{e^{-mu^2/2kT} m\,du}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-mu^2/2kT}\,du \qquad \text{(III, 58)}$$

представляющее собой закон распределения молекул по скоростям Максвелла для одной степени свободы. Очевидно, для других составляющих скорости, т. е. v и w, можно написать формулы, совершенно аналогичные выражению (III, 58).

Решим теперь более сложную задачу: определим число молекул dN_c, полная скорость которых лежит в пределах от c до $c + dc$. Для этой цели перепишем закон распределения (III, 38), опуская, как и раньше, интегрирование по пространственным координатам (поскольку положение молекул в пространстве для нас безразлично), но учитывая изменение уже трех импульсов:

$$\frac{dN'}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_c/kT}\,dp_u\,dp_v\,dp_w}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int\int\int e^{-\varepsilon_c/kT}\,dp_u\,dp_v\,dp_w} \qquad \text{(III, 59)}$$

где dN' — число молекул, составляющие импульса которых имеют значения в пределах от p_u до $p_u + dp_u$, от p_v до $p_v + dp_v$ и от p_w до $p_w + dp_w$; ε_c — полная кинетическая энергия молекулы, равная $mc^2/2$.

Переходя от импульсов к скоростям и учитывая значение интеграла в знаменателе, равное $(2\pi mkT)^{3/2}$, перепишем выражение (III, 59) в виде

$$\frac{dN'}{N} = \frac{m^3 e^{-\varepsilon_c/kT}\,du\,dv\,dm}{(2\pi mkT)^{3/2}} \qquad \text{(III, 60)}$$

или, с учетом соотношения (III, 49)

$$\frac{dN'}{N} = \frac{m^3 e^{-\varepsilon_c/kT} c^2 \sin\nu\,d\nu\,d\varphi\,dc}{(2\pi mkT)^{3/2}} \qquad \text{(III, 61)}$$

Теперь dN' можно интерпретировать как число молекул с полными скоростями, которые по величине лежат в пределах от c до

$c + dc$, а по направлению ограничены пределами сферических координат: широты от ν до $\nu + d\nu$ и долготы от φ до $\varphi + d\varphi$. Поскольку нас интересует число молекул dN_c, обладающих скоростями от c до $c + dc$ независимо от направления их движения, соотношение (III, 61) следует проинтегрировать по всем возможным направлениям, как это уже делалось при выводе формулы (III, 52), т. е. по широте от 0 до π и по долготе от 0 до 2π. В результате интегрирования, как уже было показано, получим множитель 4π. Следовательно,

$$\frac{dN_c}{N} = \frac{m^3 4\pi e^{-\varepsilon_c/kT} c^2\, dc}{(2\pi mkT)^{3/2}} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} e^{-mc^2/2kT} c^2\, dc \qquad \text{(III, 62)}$$

Соотношение (III, 62) является законом Максвелла для распределения молекул по полным скоростям. Более детально его удобно рассмотреть с помощью графика (рис. III, 1), на котором по оси ординат отложено процентное содержание молекул со скоростями от c до $c + dc$, т. е.

$$y = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN_c}{dc} 100$$

а по оси абсцисс — скорость c. Как видно из рисунка, кривая распределения имеет максимум, ордината и абсцисса которого зависят от температуры. Скорость, соответствующая максимуму кривой, называется *наиболее вероятной скоростью* (α), так как с этой скоростью движется наибольшее число молекул (y). Значение α легко найти, продифференцировав y по c и приравняв первую производную нулю, т. е.

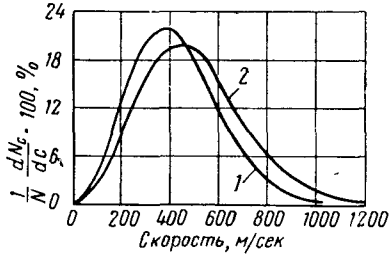


Рис. III, 1. Распределение молекул кислорода по скоростям:
1 — при $T = 273$ °K; 2 — при $T = 373$ °K.

$$\alpha = c_{\text{макс}} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} \qquad \text{(III, 63)}$$

Сравнивая уравнения (III, 63), (III, 52) и (III, 56), увидим, что наиболее вероятная скорость отличается как от средней арифметической, так и от средней квадратичной.

е) Определение распределения молекул по энергиям, когда энергия выражается суммой двух квадратичных членов

Вид уравнения, выражающего закон распределения молекул по энергиям, зависит от того, из каких составляющих суммируется энергия молекул. Например, полная кинетическая энергия моле-

кулы может быть представлена суммой трех слагаемых:

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} mc^2 = \frac{1}{2} mu^2 + \frac{1}{2} mv^2 + \frac{1}{2} mw^2$$

где u, v, w — как и прежде, составляющие полной скорости c молекулы; m — масса молекулы.

В этом случае говорят, что энергия выражается суммой трех квадратичных членов. Если же кроме поступательного необходимо учитывать иные виды движения, например колебания атомов в молекуле, то в выражении для энергии появятся дополнительные члены. Так, энергия гармонического колебания выражается двумя квадратичными членами: для потенциальной энергии — $1/2fq^2$ *, для кинетической — $(1/2m)p^2$. Поэтому, если для сложной молекулы при достаточно высоких температурах приходится учитывать n различных видов колебаний атомов, то в выражении для энергии появятся $2n$ соответствующих квадратичных членов.

Простейшая и практически наиболее важная форма закона распределения молекул по энергиям получается тогда, когда энергия выражена суммой двух квадратичных членов. Удобнее всего рассмотреть случай, когда вся энергия является кинетической, т. е.

$$\varepsilon = \frac{1}{2} mc^2 = \frac{1}{2} m (u^2 + v^2)$$

что соответствует движению молекул в плоскости, например в адсорбционном слое. Однако можно показать, что форма закона распределения не зависит от вида энергии, так как важно лишь знать, сколькими квадратичными членами она может быть выражена. Поэтому с одинаковым основанием можно отнести рассматриваемую формулу к распределению молекул по энергиям одного вида колебательного движения — скажем, в двухатомных молекулах.

Поскольку нас не интересует положение молекул в пространстве, можно записать общий закон распределения (III, 38) в форме

$$\frac{dN'}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT}\, dp_u\, dp_v}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-\varepsilon/kT}\, dp_u\, dp_v} \qquad \text{(III, 64)}$$

где dN' — число молекул, импульсы которых, независимо от положения в пространстве, имеют значения от p_u до $p_u + dp_u$ и от $p_v + dp_v$.

* Здесь q выражает изменение координаты, а f — коэффициент пропорциональности — *силовая постоянная*.

Подставив значение интеграла в знаменателе из уравнения (III, 34), получим

$$\frac{dN'}{N} = \frac{m^2 e^{-\varepsilon/kT}\, du\, dv}{2\pi mkT} \qquad \text{(III, 65)}$$

Перейдя от прямоугольных координат к полярным, увидим, что элемент площади $du\,dv$ на плоскости скоростей можно заменить произведением элемента окружности $cd\theta$ на приращение радиус-вектора dc. Отсюда

$$du\,dv = c\,d\theta\,dc \qquad \text{(III, 66)}$$

Поскольку нас интересует энергия молекул, а не направленная скорость, следует, очевидно, выражение (III, 66) проинтегрировать от 0 до 2π. Это даст непосредственно $du\,dv = 2\pi c dc$, а так как $\varepsilon = 1/2mc^2$ и $d\varepsilon = mc\,dc$, вместо (III, 65) получим

$$\frac{dN''}{N} = \frac{1}{kT} e^{-\varepsilon/kT}\, d\varepsilon \qquad \text{(III, 67)}$$

где dN'' — число молекул, энергия которых лежит в пределах от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

Дробь dN''/N характеризует долю молекул, энергия которых лежит в указанных пределах.

Для решения ряда задач физической химии важно знать число молекул N_{ε_0}, обладающих энергией, равной или большей какого-то определенного значения ε_0. Для нахождения N_{ε_0} необходимо проинтегрировать выражение (III, 67) от ε_0 до ∞:

$$\frac{N_{\varepsilon_0}}{N} = \frac{1}{kT} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT}\, d\varepsilon = e^{-\varepsilon_0/kT}$$

или

$$N_{\varepsilon_0} = Ne^{-\varepsilon_0/kT} \qquad \text{(III, 68)}$$

Следует отметить, что соотношение (III, 68) является единственным, в котором число молекул пропорционально больцмановскому множителю без коэффициента пропорциональности, зависящего от температуры. Выражает оно число молекул из общего числа N, обладающих энергией, равной или большей ε_0, если энергия выражается двумя квадратичными членами.

ж) Определение распределения молекул по энергиям, когда энергия выражается суммой 2s квадратичных членов

В разделе «*е*» отмечалось, что если энергия молекул выражается суммой некоторого числа членов, являющихся квадратичными либо относительно пространственных координат q_i, либо относительно импульсов p_i, то форма закона распределения не за-

висит от того, сколько именно членов входит в выражение для кинетической и сколько — в выражение для потенциальной энергии. Однако вывод закона упрощается, если рассматривается одинаковое число членов s, выражающих потенциальную $1/2fq^2$ и кинетическую $(1/2m)p^2$ энергию. Физически это соответствует допущению, что полное движение молекул представлено числом s независимых гармонических осцилляторов. Энергию молекулы в этом случае можно записать так:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} f_1 q_1^2 + \frac{1}{2} f_2 q_2^2 + \ldots + \frac{1}{2} f_s q_s^2 + \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \ldots + \frac{1}{2m} p_s^2 = \frac{1}{2} \sum^{s} f_i q_i^2 + \frac{1}{2} \sum^{s} \frac{p_i^2}{m} \qquad \text{(III, 69)}$$

Частота колебаний гармонического осциллятора связана с массой колеблющейся частицы и силовой постоянной f соотношением

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{f_i}{m_i} \right)^{1/2} \qquad \text{(III, 70)}$$

Подставив в выражение (III, 69) значение f_i из уравнения (III, 70), получим:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum^{s} (2\pi\nu_i)^2 m_i q_i^2 + \frac{1}{2} \sum^{s} \left(\frac{p_i^2}{m} \right) \qquad \text{(III, 71)}$$

Применим теперь закон распределения, записав его в форме уравнения (III, 38)

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT}\, dq_1 \ldots dq_s \cdot dp_1 \ldots dp_s}{\int \ldots \int e^{-\varepsilon/kT}\, dq_1 \ldots dq_s \cdot dp_1 \ldots dp_s}$$

Значения числителя и знаменателя в уравнении (III, 71) найдем с помощью подстановки

$$w_i = (2m_i)^{1/2} \pi\nu_1 q_i \quad \text{и} \quad z_i = (2m_i)^{-1/2} p_i \qquad \text{(III, 72)}$$

и получим

$$\varepsilon = \sum^{s} \omega_i^2 + \sum^{s} z_i^2 \qquad \text{(III, 73)}$$

Сделаем еще одну замену:

$$\varepsilon = R^2 = \sum^{s} \omega_i^2 + \sum^{s} z_i^2 \qquad \text{(III, 74)}$$

и будем рассматривать R как радиус некой гиперсферы $2s$ измерений, составляющими которых являются значения переменных

w_i и z_i *. Объем такой гиперсферы

$$V = \frac{\pi^s R^{2s}}{s!} = \frac{\pi^s \varepsilon^s}{s!} \qquad \text{(III, 75)}$$

а элемент объема найдем путем дифференцирования соотношения (III, 75)

$$dV = \frac{\pi^s}{(s-1)!} \varepsilon^{s-1}\, d\varepsilon \qquad \text{(III, 76)}$$

С другой стороны, элемент объема гиперсферы можно выразить как произведение приращений координат w_i и z_i:

$$dV = dw_i \ldots dw_s\, dz_i \ldots dz_s$$

Теперь свяжем это произведение с нашими исходными координатами q_i и p_i, для чего продифференцируем равенство (III, 72). Получим

$$dw_i = (2m_i)^{1/2} \pi \nu_i\, dq_i$$

и

$$dz_i = (2m_i)^{-1/2}\, dp_i$$

или

$$dq_i\, dp_i = \left(\frac{1}{\pi \nu_i}\right) dw_i\, dz_i$$

Очевидно, что произведение для всех $2s$ координат можно теперь записать

$$dq_1 \ldots dq_s\, dp_1 \ldots dp_s = \left[\prod^{s} \left(\frac{1}{\pi \nu_i}\right)\right] dw_i \ldots dw_s\, dz_1 \ldots dz_s =$$

$$= \left[\prod^{s} \left(\frac{1}{\pi \nu_i}\right)\right] dV = \frac{\left[\prod^{s} \left(\frac{1}{\nu_i}\right)\right]}{(s-1)!} \varepsilon^{s-1}\, d\varepsilon \qquad \text{(III, 77)}$$

Используя уравнение (III, 77), найдем выражение для числителя в уравнении закона распределения (III, 38). Получим

$$e^{-\varepsilon/kT}\, dq_1 \ldots dq_s \cdot dp_1 \ldots dp_s = \frac{\prod^{s} \left(\frac{1}{\nu_i}\right)}{(s-1)!} e^{-\varepsilon/kT} \varepsilon^{s-1}\, d\varepsilon \qquad \text{(III, 78)}$$

Знаменатель в выражении (III, 38) найдем путем однократного интегрирования уравнения (III, 78) по всем возможным значе-

* Аналогично радиусу трехмерной сферы, который определяется значением трех координат: $R^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

ниям энергии от 0 до ∞:

$$\frac{\left[\prod^{s}\left(\frac{1}{\nu_t}\right)\right]}{(s-1)!}\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT}\varepsilon^{s-1}\,d\varepsilon=\left[\prod^{s}\left(\frac{1}{\nu_t}\right)\right](kT)^s$$

Таким образом, окончательно закон распределения примет вид

$$\frac{dN}{N}=\frac{e^{-\varepsilon/kT}\varepsilon^{s-1}\,d\varepsilon}{(kT)^s\,(s-1)!} \qquad \text{(III, 79)}$$

где dN — число молекул, энергия которых, выражаемая $2s$ квадратичными членами, лежит в пределах от ε до $\varepsilon+d\varepsilon$.

Найдем теперь число молекул N_{ε_0} с энергией, равной или большей какого-то значения ε_0. Для этого, очевидно, необходимо проинтегрировать выражение (III, 79) от ε_0 до ∞, т. е.

$$\frac{N_{\varepsilon_0}}{N}=\frac{1}{(kT)^s\,(s-1)!}\int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\varepsilon/kT}\varepsilon^{s-1}\,d\varepsilon=$$

$$=e^{-\varepsilon_0/kT}\left[\frac{\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}+\frac{\left(\frac{\varepsilon_0}{kS}\right)^{s-2}}{(s-2)!}+\ldots+1\right] \qquad \text{(III, 80)}$$

Таково точное выражение для искомой доли молекул. Однако в химической кинетике часто применяют приближенную формулу, которая получается, если в уравнении (III, 80) пренебречь всеми членами ряда в квадратных скобках, кроме первого

$$N_{\varepsilon_0}=N\frac{\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^{s-1}}{(s-1)!}e^{-\varepsilon_0/kT} \qquad \text{(III, 81)}$$

Приближенную формулу можно применять только тогда, когда отношение ε_0/kT достаточно велико и первый член ряда много больше остальных. Как легко видеть, при $s=1$, т. е. при двух квадратичных членах, формула (III, 81) принимает вид полученного ранее соотношения (III, 68):

$$N_{\varepsilon_0}=Ne^{-\varepsilon_0/kT}$$

з) Определение частоты ударов молекул о стенку

Определим число молекул (Z), сталкивающихся с плоской поверхностью площадью в 1 *см*^{2} в течение 1 *сек*. Представим себе площадку указанного размера, выбранную на плоскости yz. Если средняя скорость движения молекул вдоль оси x равна $\bar{u}$, то, очевидно, в течение 1 *сек* о рассматриваемую площадку ударятся все

молекулы, находящиеся внутри параллелепипеда высотой u. При концентрации молекул, равной n $см^{-3}$, число молекул в объеме параллелепипеда равно $n\bar{u}$. Таким образом, частота ударов молекул о стенку также равна $n\bar{u}$, т. е.

$$Z = n\bar{u} \qquad \text{(III, 82)}$$

Средняя скорость движения молекул в данном направлении была вычислена в начале настоящего параграфа [см. уравнение (III, 42)].

Подставив это выражение в уравнение (III, 82), получим

$$Z = n\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \qquad \text{(III, 83)}$$

Если, наконец, воспользоваться уравнением состояния идеального газа $p = nkT$, то число столкновений молекул с плоской поверхностью площадью в $1\ см^2$ в течение $1\ сек$ можно представить также в виде

$$Z = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \qquad \text{(III, 84)}$$

Это уравнение, полученное Герцем в 1882 г., используется при изучении процессов испарения, конденсации, адсорбции, при гетерогенных химических реакциях и др.

и) Определение частоты двойных столкновений молекул

При изучении скоростей химических реакций важно знать число столкновений, происходящих между двумя молекулами газа в единице объема за единицу времени, т. е. частоту двойных столкновений. При этом может представлять интерес как число всех столкновений, так и число столкновений, происходящих с соблюдением какого-либо ограничивающего условия, чаще всего энергетического. Найдем сначала общее число двойных столкновений.

Кинетическую энергию ε двух молекул с массами m_1 и m_2 можно выразить как через их общие абсолютные скорости c_1 и c_2 в пространстве, так и через компоненты этих скоростей вдоль трех координат осей:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\left(m_1c_1^2 + m_2c_2^2\right) = \frac{1}{2}m_1\left(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2\right) + \frac{1}{2}m_2\left(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2\right) \qquad \text{(III, 85)}$$

Однако удобнее рассматривать движение не каждой из двух молекул в отдельности, а их общего центра массы и относительное взаимное перемещение молекул. Скорость движения общего центра массы обозначим через c; компоненты этой скорости, связанные соотношением

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2 \qquad \text{(III, 86)}$$

найдем, учитывая то обстоятельство, что компонента количества движения (импульса) центра массы $(m_1 + m_2)$ должна быть равна сумме компонентов импульсов масс, взятых в отдельности, т. е.

$$u(m_1 + m_2) = u_1 m_1 + u_2 m_2$$

или

$$u = \frac{u_1 m_1 + u_2 m_2}{m_1 + m_2} \qquad \text{(III, 87)}$$

Аналогично определяются и другие компоненты скорости центра массы:

$$v = \frac{v_1 m_1 + v_2 m_2}{m_1 + m_2}; \quad w = \frac{w_1 m_1 + w_2 m_2}{m_1 + m_2} \qquad \text{(III, 88)}$$

Относительную скорость молекул обозначим через V. Компоненты этой скорости, связанные соотношением

$$V = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 \qquad \text{(III, 89)}$$

представляют, очевидно, разности компонентов абсолютных скоростей движения молекул в пространстве:

$$\begin{aligned} \alpha &= u_2 - u_1 \\ \beta &= v_2 - v_1 \\ \gamma &= w_2 - w_1 \end{aligned} \qquad \text{(III, 90)}$$

Пользуясь введенными обозначениями, суммарную кинетическую энергию молекул можно представить в виде

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\left(m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2\right) = \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\, c^2 + \frac{1}{2}\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} V^2 \qquad \text{(III, 91)}$$

или, вводя общую массу M и приведенную массу μ, в виде

$$\varepsilon = \frac{1}{2} M c^2 + \frac{1}{2} \mu V^2 \qquad \text{(III, 92)}$$

Таким образом, кинетическая энергия двух молекул оказывается разложенной на две составляющие, одна из которых обусловлена движением этой сложной массы в пространстве, а другая — изменением расстояния между молекулами. При определении числа столкновений следует, очевидно, принимать во внимание лишь вторую составляющую, так как место столкновения для нас безразлично.

Выше была выведена формула Максвелла (III, 62) для числа молекул, движущихся в трехмерном пространстве со скоростями в пределах от c до $c + dc$. Эту же формулу, переписав ее следующим образом:

$$\frac{dN_V}{N} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu}{kT}\right)^{3/2} e^{-\mu V^2/2kT} V^2\, dV \qquad \text{(III, 93)}$$

можно применить и для подсчета числа пар молекул, движущихся с относительными скоростями в пределах от V до $V + dV$. Такая возможность связана с тем, что, выбрав наугад любую пару молекул, можно одну из них считать неподвижной, а другую движущейся со скоростью V; далее можно искать число молекул, движущихся относительно якобы неподвижных партнеров со скоростями, лежащими в пределах от V до $V + dV$. Это число и дает формула (III, 93), которая в несколько иной интерпретации выражает также вероятность того, что выбранная случайно пара неодинаковых молекул будет обладать относительной скоростью, лежащей в указанных пределах.

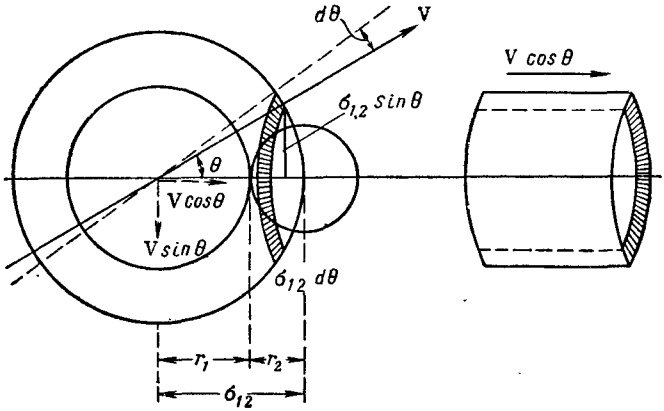


Рис. III, 2. К расчету частоты двойных столкновений.

Перейдем теперь к подсчету частоты двойных столкновений между молекулами двух различных типов, концентрации которых n_1 и n_2. Пусть радиус r_1 молекул первого типа больше радиуса r_2 молекул второго типа. Найдем сначала число столкновений в единицу времени между одной молекулой первого типа и молекулами второго типа, но не с любыми, а с такими, относительные скорости которых по величине лежат в пределах от V до $V + dV$, а угол между направлением движения молекулы и линией, соединяющей центры молекул, изменяется от θ до $\theta + d\theta$ (рис. III, 2).

Вообще говоря, в момент столкновения центры малых молекул должны находиться на поверхности сферы радиусом $\sigma_{12} = r_1 + r_2$. Однако учитывая условие ограничения направления относительной скорости, считаем, что центры малых молекул в момент столкновения находятся в пределах заштрихованного кольца этой сферы, площадь которого равна $2\pi\sigma_{12} \times \sin\theta\sigma_{12}d\theta$. Компонента относительной скорости вдоль линии, соединяющей центры молекул, равна $V\cos\theta$, поэтому объем, описываемый кольцом в течение

1 *сек*, составит $2\pi\sigma_{12}^2 V \sin\theta\cos\theta\, d\theta$. Количество центров малых молекул, расположенных в этом объеме и имеющих скорости в пределах от V до $V + dV$, и будет равно искомому числу столкновений. Так как в единице объема содержится $n_2(dN_V/N)$ малых молекул с соответствующей скоростной характеристикой, то, учитывая уравнение (III, 93), запишем

$$dZ = 2\pi\sigma_{12}^2 V \sin\theta\cos\theta n_2 \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\left(\frac{\mu}{kT}\right)^{3/2} e^{-\mu V^2/2kT} V^2\, dV \qquad \text{(III, 94)}$$

Это и будет число столкновений малых молекул с одной большой молекулой. Так как число последних в единице объема равно n_1, полное число столкновений между молекулами обоих сортов в единице объема за единицу времени будет в n_1 раз больше:

$$dZ = n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \pi^{1/2}\left(\frac{2\mu}{kT}\right)^{3/2} e^{-\mu V^2/2kT} V^3 \sin\theta\cos\theta\, d\theta\, dV \qquad \text{(III, 95)}$$

Полное же, без всяких ограничений, число столкновений найдем, интегрируя уравнение (III, 95), во-первых, по V от 0 до ∞ и, во-вторых, по θ от 0 до $\pi/2$.

Выпишем отдельно значения соответствующих интегралов:

$$\int_0^\infty e^{-\mu V^2/2kT} V^3\, dV = \frac{2(kT)^2}{\mu^2}\left| -\left(\frac{\mu V^2}{2kT} + 1\right) e^{-\mu V^2/2kT}\right|_0^\infty = \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{\mu}\right)^2$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta\cos\theta\, d\theta = \left|\frac{1}{2}\sin^2\theta\right|_0^{\pi/2} = -\frac{1}{2} \qquad \text{(III, 96)}$$

Таким образом, полное число столкновений молекул двух различных сортов в единице объема за единицу времени

$$Z_0 = \frac{1}{2} n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \pi^{1/2}\left(\frac{2\mu}{kT}\right)^{3/2}\frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{\mu}\right)^2 = n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \times$$

$$\times\left(\frac{8\pi kT}{\mu}\right)^{1/2} = n_1 n_2 \sigma_{12}^2\left[8\pi kT\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\right]^{1/2} \qquad \text{(III, 97)}$$

Если же сталкивающиеся молекулы идентичны, уравнение (III, 97) принимает вид

$$Z_0 = \frac{1}{2} n^2\sigma^2\left(\frac{16\pi kT}{m}\right)^{1/2} = 2n^2\sigma^2\left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2} \qquad \text{(III, 98)}$$

где m — масса молекулы; σ — диаметр молекулы; n — число молекул в 1 $см^3$.

Множитель $^1/_2$ вводится для того, чтобы при одинаковых молекулах не учитывать дважды одни и те же столкновения. Кроме общего числа столкновений, иногда нужно знать число столкновений молекул с ограниченными каким-то образом значениями относительных скоростей. Так, найдем Z_{V_0}, т. е. число столкновений

молекул с относительными скоростями, равными или превышающими некоторое значение V_0. Для вычисления Z_{V_0} следует первый из интегралов уравнения (III, 96) взять от V_0 и полученный результат подставить в уравнение (III, 95):

$$\int_{V_0}^{\infty} e^{-\mu V^2/2kT} V^3 dV = \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{\mu}\right)^2 \left(1 + \frac{\mu V_0^2}{2kT}\right) e^{-\mu V_0^2/2kT} \qquad \text{(III, 99)}$$

$$Z_{V_0} = n_1 n_2 \sigma_{12}^2 \left[8\pi kT\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\right]^{1/2} \left(1 + \frac{\mu V_0^2}{2kT}\right) e^{-\mu V_0^2/2kT} =$$

$$= Z_0 \left(1 + \frac{\mu V_0^2}{2kT}\right) e^{-\mu V^2/2kT} \qquad \text{(III, 100)}$$

Если же ввести обозначение

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\mu V_0^2 \qquad \text{(III, 101)}$$

где ε_0 — относительная кинетическая энергия сталкивающихся молекул, то уравнение (III, 100) примет вид

$$Z_{\varepsilon_0} = Z_0 \left(1 + \frac{\varepsilon_0}{kT}\right) e^{-\varepsilon_0/kT} \qquad \text{(III, 102)}$$

и будет характеризовать частоту двойных столкновений молекул с относительной кинетической энергией, не меньшей критического значения ε_0. Весьма существенно, что уравнение (III, 102) вполне аналогично соотношению, которое мы получили бы, умножив просто общее число столкновений Z_0 на вероятность того, что участники соударения обладают энергией, не меньшей ε_0 (причем энергия выражена четырьмя квадратичными членами). В самом деле, уравнение (III, 80), выражающее указанную вероятность для $2s$ квадратичных членов, при $s = 2$ даст нам множитель

$$e^{-\varepsilon_0/kT}\left(\frac{\varepsilon_0}{kT} + 1\right)$$

совпадающий с множителем при Z_0 в уравнении (III, 102). Отсюда вытекает простой способ определения числа двойных столкновений молекул с энергией, равной или большей ε_0, но выраженной только двумя квадратичными членами ($s = 1$). Иначе говоря, имеет смысл рассматривать не полную относительную скорость V сталкивающихся молекул, а лишь составляющую ее вдоль линии, соединяющей центры молекул, т. е. $W = V\cos\theta$. Соответствующую кинетическую энергию можно назвать относительной кинетической энергией вдоль линии центров молекул. Эта энергия, во-первых, выражается двумя квадратичными членами, а, во-вторых, именно она определяет силу удара и связанную с ней величину деформаций молекул при ударе.

Положив в уравнении (III, 80) $s = 1$, получим для искомой частоты двойных столкновений выражение

$$Z_{\varepsilon_0} = Z_0 e^{-\varepsilon_0/kT} \qquad \text{(III, 103)}$$

Это уравнение играет большую роль в физической химии, в особенности в химической кинетике. В частном случае, когда ε_0 — относительная кинетическая энергия вдоль линии центров молекул, уравнение (III, 103) можно представить в виде

$$Z_{W_0} = Z_0 e^{-\mu W_0^2/2kT} \qquad \text{(III, 104)}$$

где W_0 — критическое значение компоненты относительной скорости вдоль линии центров.

к) Определение частоты тройных столкновений молекул

Задача о частоте тройных столкновений, т. е. столкновений, в которых принимают участие одновременно три молекулы, требует предварительного определения длительности двойного столкновения. Если рассматривать молекулы как идеальные упругие шары, а именно из этого исходит элементарная кинетическая теория газов, то двойное столкновение мгновенно, и вероятность участия в нем еще и третьей частицы равна нулю. Задачу можно решить приближенно, если отказаться от представления о двойном столкновении как о моменте нахождения центра малой молекулы на поверхности сферы радиуса $\sigma_{12} = r_1 + r_2$ (рис. III, 3) и заменить момент столкновения конечным промежутком времени пребывания центра малой молекулы в шаровом слое с радиусами σ_{12} и $\sigma_{12} + \delta$. При этом δ — величина произвольная, что ограничивает возможность количественных расчетов. Средняя длительность τ определенного таким образом двойного столкновения равна, как можно показать

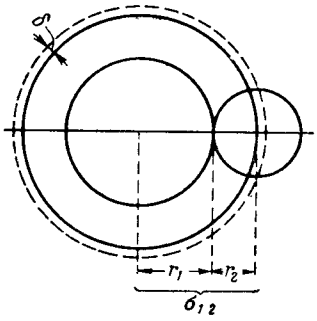


Рис. III. 3. К расчету частоты тройных столкновений.

$$\tau = \delta \left(\frac{2\pi\mu}{kT}\right)^{1/2} \qquad \text{(III, 105)}$$

Величина, обратная τ, является вероятностью того, что в течение 1 *сек* двойной комплекс разрушится:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\delta}\left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad \text{(III, 106)}$$

Объем шарового слоя толщиной δ (рис. III, 3) равен $4\pi\sigma_{12}^2\delta$; если в единице объема находится, скажем, n_1 молекул первого сорта, то общий объем всех слоев толщиной δ вокруг всех молекул первого сорта, равный $4\pi\sigma_{12}^2\delta n_1$, представляет собой вероятность того, что центр молекулы второго сорта находится в пределах слоя, т. е. что молекулы сталкиваются. Если n_2 — число молекул второго сорта в единице объема, то число одновременно существующих двойных комплексов n_{12} окажется равным

$$n_{12} = 4\pi\sigma_{12}^2\delta n_1 n_2 \qquad \text{(III, 107)}$$

Рассуждая аналогичным образом, для другой пары найдем, что произведение $4\pi\delta\sigma_{23}n_3$ будет вероятностью столкновения молекулы второго сорта с молекулой третьего сорта. Отсюда можем найти число тройных комплексов в 1 $см^3$:

$$n_{123} = 4\pi\sigma_{12}^2 4\pi\sigma_{23}\delta^2 n_1 n_2 n_3 \qquad \text{(III, 108)}$$

Триплет перестает существовать, когда разрушается одна из составляющих его пар; вероятность разрушения триплета равна сумме вероятностей разрушения пар, т. е. согласно уравнению (III, 106):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\delta}\left(\frac{kT}{2\pi\mu_{12}}\right)^{1/2} + \frac{1}{\delta}\left(\frac{kT}{2\pi\mu_{23}}\right)^{1/2}$$

В состоянии равновесия число триплетов, образующихся в единицу времени, равно числу разрушающихся комплексов. Это последнее число найдем, умножив число тройных комплексов в 1 $см^3$, выраженное с помощью уравнения (III, 108), на суммарную вероятность распада комплекса. Таким образом, можно сразу записать число столкновений между молекулами трех различных сортов в 1 $см^3$ за 1 *сек*:

$$Z_{123} = 8\sqrt{2}\,\pi^{3/2} n_1 n_2 n_3 \sigma_{12}^2 \sigma_{23}^2 \delta\,(kT)^{1/2}\left(\frac{1}{\mu_{12}^{1/2}} + \frac{1}{\mu_{23}^{1/2}}\right) \qquad \text{(III, 109)}$$

Полученное выражение находит применение при изучении тримолекулярных реакций; особенно важно, что число тройных столкновений пропорционально произведению концентраций трех видов сталкивающихся молекул.

л) Определение среднего свободного пробега молекулы в чистом газе

Число столкновений Z одной молекулы с молекулами того же сорта в течение 1 *сек* определяется соотношением

$$Z = 2n\sigma^2\left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2}$$

При каждом столкновении прекращается свободное движение двух молекул. Следовательно, число свободных пробегов, прекращающихся в 1 *сек*, составит в пересчете на одну молекулу $2Z$. Среднее расстояние, проходимое молекулой за тот же промежуток времени, определяется ее средней скоростью [см. уравнение (III, 52)].

Теперь можно определить длину среднего свободного пробега:

$$\lambda = \frac{\text{Среднее расстояние, проходимое молекулой за 1 сек}}{\text{Число свободных пробегов, прекращающихся в 1 сек}} = \frac{\bar{c}}{2Z} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} \frac{m^{1/2}}{4\pi\sigma^2 (\pi kT)^{1/2}}$$

или

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n} = \frac{0{,}707}{\pi\sigma^2 n} \qquad \text{(III, 110)}$$

Таким образом, средний свободный пробег молекулы идеального газа полностью определяется диаметром и концентрацией молекул и при данной концентрации не зависит от температуры.

Если, наконец, воспользоваться уравнением для идеального газа $p = nkT$, то получим

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 p} \qquad \text{(III, 111)}$$

м) Определение вязкости идеального газа

Рассмотрим идеальный газ, движущийся как единое целое в одном направлении относительно неподвижной системы координат, например в направлении, перпендикулярном оси x. При этом скорость движения массы газа как единого целого в разных точках пространства неодинакова и зависит от x, т. е. $v = v(x)$, а изменение скорости v на единицу длины вдоль оси x определяется градиентом

$$\operatorname{grad} v = \frac{dv}{dx} \qquad \text{(III, 112)}$$

Очевидно, что одновременно с движением газа как единого целого перпендикулярно оси x, в газе во всех направлениях движутся молекулы со скоростями, определяемыми распределением Максвелла — Больцмана.

Пусть на произвольно выбранной плоскости S, перпендикулярной оси x, скорость движения массы газа равна некоторому значению v. Это значит, что каждая молекула, находящаяся в плоскости S, независимо от хаотического движения, описываемого законом Максвелла — Больцмана, имеет дополнительную составляющую скорости в направлении общего движения газа как единого це-

лого, равную v. Не уменьшая общности вывода, положим для определенности, что справа от плоскости S (рис. III, 4) скорость увеличивается, а слева — уменьшается. Тогда в правой плоскости A, находящейся от плоскости S на расстоянии свободного пробега λ, скорость массы газа

$$v_A = v + \lambda \frac{dv}{dx}$$

а на расстоянии λ влево от S в плоскости B

$$v_B = v - \lambda \frac{dv}{dx}$$

причем $v_A > v_B$. Выделим на плоскости S элемент площадью l^2. Сила F, действующая между плоскостями, скорости движения газа в которых различны, по Ньютону прямо пропорциональна градиенту скорости и площади поверхности соприкосновения, т. е.

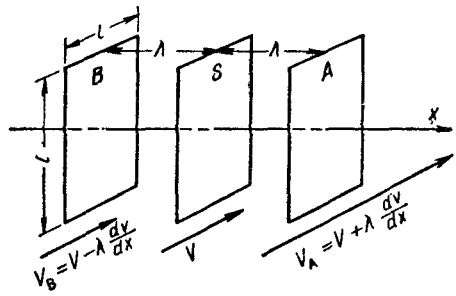


Рис. III, 4. К расчету вязкости.

$$F = \eta l^2 \frac{dv}{dx} \qquad \text{(III, 113)}$$

где

$$\eta = \frac{F}{l^2 \frac{dv}{dx}} \quad (г/см \cdot сек) \qquad \text{(III, 114)}$$

коэффициент вязкости, или *коэффициент трения* газа $г/(см \cdot сек)$.

За некоторое время t поверхность S в направлении от A к B пересекут $nl^2 (kT/2\pi m)^{1/2} t$ молекул газа [где n — число молекул в $1\ см^3$, а $(kT/2\pi m)^{1/2}$ — средняя скорость движения молекул в заданном направлении]. Такое же число молекул пересечет плоскость S и в направлении от B к A.

Каждая молекула в плоскости A обладает в направлении перемещения всей массы газа количеством движения $m\left(v + \lambda \frac{dv}{dx}\right)$. Следовательно, от плоскости B к плоскости A за время t будет перенесено количество движения

$$p = nml^2 \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \left(v + \lambda \frac{dv}{dx}\right) t$$

Соответственно от плоскости B к плоскости A за время t будет перенесено количество движения $-nml^2 \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \left(v - \lambda \frac{dv}{dx}\right) t$. Суммарный перенос количества движения за время t составит

$$2nml^2 \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \lambda \frac{dv}{dx} t$$

По второму закону Ньютона производная по времени от этой величины равна действующей силе:

$$F = 2nml^2 \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \lambda \frac{dv}{dx} \qquad \text{(III, 115)}$$

Подставив выражение (III, 115) в уравнение (III, 114), получим

$$\eta = 2nm \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \lambda \qquad \text{(III, 116)}$$

или, используя выражение (III, 110) для пути свободного пробега

$$\eta = \frac{1}{\pi^{3/2}} \cdot \frac{(mkT)^{1/2}}{\sigma^2} = 0{,}1792 \frac{(mkT)^{1/2}}{\sigma^2} \qquad \text{(III, 117)}$$

ГЛАВА IV

ПРИМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ К БИМОЛЕКУЛЯРНЫМ РЕАКЦИЯМ

§ 1. Эффективный диаметр столкновения

Постулат о том, что для осуществления элементарного химического акта реагирующие молекулы (или другие частицы, например атомы, радикалы, ионы) должны столкнуться, на первый взгляд совершенно очевиден. Однако дело обстоит не так просто. Утверждением о необходимости столкновения при элементарном акте полностью отвергается возможность каких-либо дальнодействий при химических реакциях. Между тем возможны случаи, когда задавшись геометрическими размерами молекул (например, определенными по спектроскопическим или электронографическим данным), мы обнаружим, что молекулы, геометрически не сталкиваясь, кинетически в той или иной степени взаимодействуют. Следовательно, прежде чем безоговорочно принять тезис о необходимости столкновения при элементарном акте, следует уточнить те чисто геометрические (в первом приближении) требования, которые предъявляются к понятию «столкновения» в химической кинетике.

Если речь идет о бимолекулярном процессе типа

$$A + B \longrightarrow \text{Продукты}$$

то основной теоретической формулой является уравнение, характеризующее число столкновений между молекулами сорта A и сорта B в единицу времени в единице объема [см. формулу (III, 97)].

Величина σ_{AB} носит название диаметра столкновения. Формула (III, 97) выведена для идеального газа (с тем лишь уточнением, что сталкивающимся частицам заданы конечные размеры), т. е. при отсутствии взаимодействия. В этом случае величина σ_{AB} совпадает со значением, определенным любыми другими методами (например, спектроскопически, электронографически, рентгенографически и т. д.). Однако в химической кинетике никак нельзя пренебречь взаимодействием, ибо самим предметом изучения является взаимодействие. Следовательно, чтобы уравнением (III, 97) можно было воспользоваться при изучении химических превращений, необходимо, чтобы величина σ_{AB} была определена способом,

в той или другой степени учитывающим взаимодействие. Если это условие выполнено, величина $\sigma_{AB\text{эфф}}$ носит название *эффективного диаметра столкновений.*

Для иллюстрации сказанного рассмотрим следующую упрощенную модель (рис. IV, 1). Предположим, что молекула А непо-

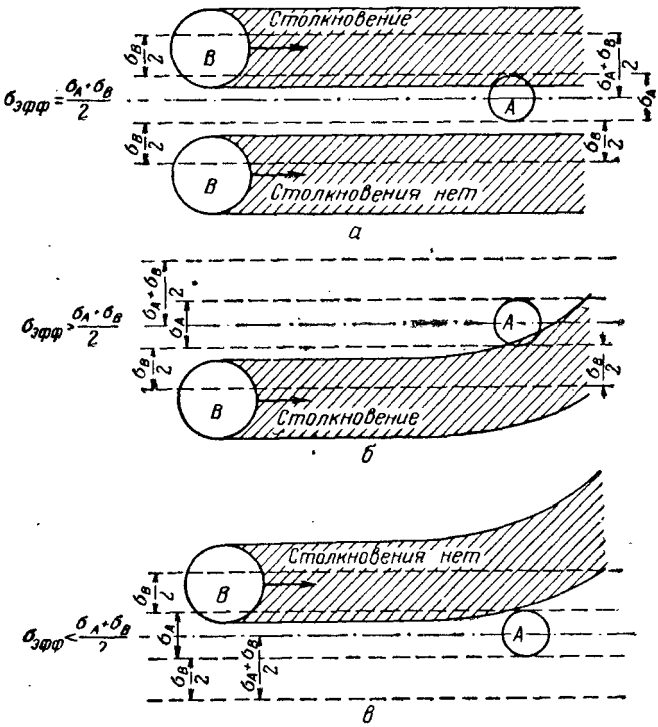


Рис. IV, 1. Схемы возможных столкновений между двумя молекулами:
а — отсутствие взаимодействия; *б* — притяжение; *в* — отталкивание.

движна, а молекулы В движутся в пространстве параллельно некоторой фиксированной прямой, проходящей через центр молекулы А. При отсутствии взаимодействия (рис. IV, 1, *а*) с молекулой А столкнутся все молекулы В, центры которых находятся внутри цилиндра радиусом $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$. В этом случае * эф-

* Эта упрощенная модель позволяет наглядно вывести приближенную формулу для числа столкновений между молекулами одного сорта в 1 *см*^{3} за 1 *сек*. Действительно, с неподвижной молекулой в течение 1 *сек* столкнутся все молекулы, движущиеся со средней скоростью $\bar{c}$ *см/сек*, центры которых находятся в цилиндре объемом $\bar{c}\pi\sigma^2$, поскольку А и В идентичны и $(\sigma_A+\sigma_B)/2=\sigma$. Если в 1 *см*^{3} находятся n молекул, то в объеме $\bar{c}\pi\sigma^2$ их будет $n\bar{c}\pi\sigma^2$, что яв-

фективный диаметр столкновения равен полусумме диаметров сталкивающихся молекул: $\sigma_{эфф} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$. Теперь обратимся к соотношениям, справделивым, если молекулы A и B взаимодействуют. В случае притяжения, начиная с некоторого расстояния, обусловленного радиусом действия межмолекулярных сил, первоначально прямолинейные пути молекул искривляются и молекулы начинают сближаться. В рассматриваемой нами модели это выразится в искривлении пути молекулы B (см. рис. IV, 1, *б*). В результате взаимодействия с молекулой A столкнется часть молекул B, центры которых первоначально находились вне цилиндра радиусом $(\sigma_A + \sigma_B)/2$. Очевидно, что в этом случае $\sigma_{эфф} > (\sigma_A + \sigma_B)/2$. Если происходит отталкивание молекул, то, начиная с некоторого расстояния пути молекул, искривляясь, начнут расходиться. В рассматриваемой модели это выразится в искривлении пути молекул B в сторону от молекулы A (рис. IV, 1, *в*). Следовательно, при отталкивании часть молекул B, центры которых первоначально находились в периферийной зоне внутри цилиндра радиусом $(\sigma_A + \sigma_B)/2$, пройдут мимо молекулы A и столкновения не будет. В этом случае будем иметь $\sigma_{эфф} < (\sigma_A + \sigma_B)/2$.

Приведенный пример показывает, что применение молекулярно-кинетической теории идеального газа к химическим процессам связано с рядом затруднений. В рамках кинетической теории возможны два пути преодоления этих затруднений. Во-первых, можно попытаться принять определенную модель силового поля сталкивающихся молекул и, исходя из нее, вывести все необходимые соотношения. Однако типы взаимодействия частиц достаточно разнообразны, поэтому трудно всегда пользоваться одной и той же моделью. Кроме того, получаемые аналитические соотношения, как правило, трудно применимы для конкретных расчетов из-за сложности или необходимости находить дополнительные параметры.

Во-вторых, если имеется какое-либо свойство, измеряемое экспериментально, которое зависит от эффективного диаметра столкновения, можно воспользоваться экспериментальными значениями

ляется числом столкновений одной молекулы в течение 1 *сек*, а так как всего их n, то полное число столкновений

$$Z = \frac{1}{2} n^2 \bar{c} \pi \sigma^2$$

где множитель $^1/_2$ учитывает, что каждая из n молекул не может столкнуться сама с собой. Если подставить в эту формулу среднее арифметическое значение скорости $\bar{c} = (8kT/\pi m)^{1/2}$, то [см. уравнение (III, 52)] получим

$$Z = \sqrt{2}\, n^2 \sigma^2 \left(\frac{\pi k T}{m}\right)^{1/2}$$

которое отличается от строго выведенного соотношения [см. уравнение (III, 98)] только числовым множителем $\sqrt{2} = 1{,}414$.

$\sigma_{эфф}$. Одним из таких свойств (не единственным) является вязкость, или внутреннее трение газа (см. гл. III, § 3). Молекулярно-кинетическая теория идеального газа дает следующее соотношение между коэффициентом вязкости η, выраженным в $г/(см \cdot сек)$, и квадратом эффективного диаметра столкновения, выраженного в *см*:

$$\sigma_T^2 = 0{,}1792 \frac{(mkT)^{1/2}}{\eta} \qquad (IV, 1)$$

где σ_T — эффективный диаметр столкновения при температуре T.

Поскольку речь идет о столкновениях между собой молекул одного сорта, σ_T является и эффективным диаметром данных молекул. Зависимость σ_T от температуры можно представить полуэмпирической формулой Сезерленда *:

$$\sigma_T^2 = \sigma_\infty^2 \left(1 + \frac{\varphi_0}{RT}\right) \qquad (IV, 2)$$

где σ_∞ — эффективный диаметр при очень больших (точнее, при $T \to \infty$) температурах; φ_0 — постоянная, имеющая размерность *энергия/моль*.

Таблица IV,1. **Параметры для расчета эффективных диаметров некоторых атомов и молекул**

Атом или молекула	$\sigma_\infty \cdot 10^8$, *см*	$\frac{\varphi_0}{R}$, *град*	Молекула	$\sigma_\infty \cdot 10^8$, *см*	$\frac{\varphi_0}{R}$, *град*
H_2	2,22	234	CH_4	3,33	162
He	1,82	173	C_3H_6	3,88	252
Ne	2,25	128	C_3H_8	4,46	278
Ar	2,99	142	$н\text{-}C_4H_{10}$	4,58	377
H_2O	2,27	961	$н\text{-}C_5H_{12}$	5,06	383
H_2S	3,18	331	$н\text{-}C_6H_{14}$	5,23	436
SO_2	3,71	306	$CH_2{=}CH_2$	3,72	225
NOCl	3,49	500	$CH_2{=}CH{-}CH_3$	4,13	322
N_2O	3,25	314	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$	4,63	329
CO_2	3,45	213	$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3$	5,22	328
COS	3,73	330	C_6H_6	4,71	448
CS_2	3,95	500	$C_6H_5CH_3$	5,42	370
HCN	2,84	901	CH_3OH	3,25	487
NH_3	2,47	626	C_2H_5OH	3,95	407
PH_3	3,45	290	CH_3Cl	3,57	441
AsH_3	3,59	300	C_2H_5Cl	(4,98)	(366)

В табл. (IV, 1) приведены определенные по измерениям вязкости значения постоянных σ_∞ и φ_0/R для некоторых атомов и моле-

* Поправочный множитель $(1 + \varphi_0/RT)$, вводимый в газокинетические формулы для идеального газа с целью приближенного учета взаимодействия, можно вывести для шаровой модели молекулы с симметричным центральным силовым полем. Определение зависимостн вязкости от температуры является одним из методов нахождения параметра φ_0, имеющего размерность энергии.

кул, позволяющие рассчитывать эффективный диаметр столкновения при той или иной температуре. Если необходимо определить эффективный диаметр столкновения молекул разного сорта, то полученные на основании данных табл. IV, 1 значения для обеих молекул, следует сложить и разделить пополам. Ниже будут приведены конкретные примеры подобных расчетов.

В табл. IV, 2 для двухатомных молекул, кроме параметров σ_∞ и φ_0/R, приведены для сопоставления эффективные диаметры при 298 °К и диаметры, рассчитанные по спектроскопическим данным.

Таблица IV,2. **Параметры для расчета эффективных диаметров некоторых двухатомных молекул, эффективные диаметры при 298 °К и диаметры, вычисленные по спектроскопическим данным**

Молекула	$\sigma_\infty \cdot 10^8$, *см*	φ_0/R, *град*	$\sigma_{298} \cdot 10^8$, *см*	$\sigma_{\text{спектр.}} \cdot 10^8$, *см*	Молекула	$\sigma_\infty \cdot 10^8$, *см*	φ_0/R, *град*	$\sigma_{298} \cdot 10^8$, *см*	$\sigma_{\text{спектр.}} \cdot 10^8$, *см*
H_2	2,22	234	2,96	1,498	J_2	4,45	568	7,59	5,32
N_2	3,22	105	3,75	2,18	HCl	2,96	362	4,42	2,54
O_2	3,02	125	3,60	2,40	HBr	3,16	375	4,75	2,82
F_2	3,18	129	3,81	2,6	HJ	3,55	390	5,40	3,22
Cl_2	3,68	351	5,42	3,96	NO	3,09	128	3,96	2,29
Br_2	3,80	533	6,46	4,56	CO	3,23	101	3,74	2,26

Между этими величинами наблюдается известный параллелизм: $\sigma_{298} \approx 1{,}5\sigma_{\text{спектр.}}$, что вполне естественно. Приведенный в настоящем параграфе способ выбора значения эффективного диаметра столкновения применяется в большинстве работ по кинетике и может считаться общепринятым. Следует очень осторожно делать выводы, когда данные приходится экстраполировать к интервалам температур, в которых экспериментально вязкость не исследовалась.

§ 2. Гипотеза активных столкновений

Применение молекулярно-кинетической теории к расчету скоростей химических реакций основано на предположении о том, что каждое столкновение приводит к осуществлению элементарного акта. Если это предположение правильно, то скорость химической реакции можно подсчитать по формулам для числа столкновений между молекулами. Проверим это предположение на конкретном примере экспериментально изученной реакции

$$NOCl + NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$$

При 529 °К и 760 *мм рт. ст.* экспериментально установлено, что в 1 $см^3$ в течение 1 *сек* распадается $1{,}19 \cdot 10^{-6}$ *моль* нитрозилхлорида,

Поскольку речь идет о столкновениях между молекулами одного сорта, число столкновений может быть подсчитано по формуле (III, 98):

$$Z = 2n^2\sigma^2\left(\frac{\pi kT}{m}\right)^{1/2} = 2n^2\sigma^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2}$$

где n — число молекул в 1 *см*^{3}; M — молекулярный вес.

На основании данных табл. IV, 1 по формуле (IV, 2) для эффективного диаметра столкновений при 529 °К получаем следующее значение:

$$\sigma_{NOCl} = 3{,}49\sqrt{1 + \frac{500}{529}} \cdot 10^{-8} = 4{,}87 \cdot 10^{-8}$$

В 1 *см*^{3} при 529 °К содержится $\frac{273{,}2}{22{,}4 \cdot 10^3 \cdot 529} = 2{,}31 \cdot 10^{-5}$ *моль*, или $2{,}31 \cdot 10^{-5} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 1{,}39 \cdot 10^{19}$ молекул нитрозилхлорида. Используя эти значения, подсчитаем число столкновений между молекулами нитрозилхлорида в 1 *см*^{3} в 1 *сек*:

$$Z = (1{,}39 \cdot 10^{19})^2\, 2\,(4{,}87 \cdot 10^{-8})^2\sqrt{\frac{3{,}14 \cdot 8{,}314 \cdot 10^7 \cdot 529}{65{,}5}} = 4{,}14 \cdot 10^{23}$$

Поскольку (как видно из стехиометрического уравнения реакции) при каждом столкновении исчезают две молекулы нитрозилхлорида, в 1 *сек* разлагается $8{,}28 \cdot 10^{23}$ молекул или $1{,}375 \times 10^5$ *моль*. Сравним расчетное значение скорости реакции Z со значением скорости Z', полученным экспериментально:

$$\frac{Z}{Z'} = \frac{1{,}375 \cdot 10^5}{1{,}19 \cdot 10^{-6}} = 1.21 \cdot 10^{11}$$

Таким образом, расчетная скорость превышает наблюдаемую в 10^{11} раз. Подобное расхождение показывает, что исходное предположение о результативности каждого столкновения безусловно неправильно, и только небольшое число столкновений между молекулами приводит к осуществлению элементарного акта.

Расхождение между числом столкновений и числом реагирующих молекул, а также экспериментальная зависимость скорости реакции от температуры привели Аррениуса к гипотезе, согласно которой вступать в реакцию способны только те молекулы, энергия которых превышает некоторую критическую величину. В уравнении Аррениуса для константы скорости [см. уравнение (I, 136)] постоянная E имеет смысл этой критической величины, или как ее принято называть *энергии активации*.

Между тем молекулярно-кинетическая теория дает для числа столкновений молекул, энергия которых превышает некоторую величину E, уравнение

$$Z_a = Z_0 e^{-E/RT} \qquad \text{(IV, 3)}$$

где Z_0 — полное число столкновенй, определяемое по формулам (III, 97) или (III, 98).

Объединив эти два факта, выскажем следующее предположение: к реакции приводят только те столкновения, энергия которых превышает некоторую критическую величину — энергию активации E. Это предположение можно проверить двумя независимыми способами.

Во-первых, энергию активации можно рассчитать по экспериментальной зависимости константы скорости от температуры. Путем подстановки полученного значения в уравнение (IV, 3) может быть получено число активных, т. е. приводящих к реакции столкновений. Результаты сравнения этого значения с экспериментальным покажут степень достоверности сделанного предположения.

Во-вторых, рассчитанное из опытных данных число активных столкновений может быть подставлено в уравнение (IV, 3) и вычислено значение энергии активации, которое можно затем сравнить с найденным опытным путем.

Для рассматриваемой нами реакции разложения нитрозилхлорида проверим гипотезу активных столкновений обоими способами.

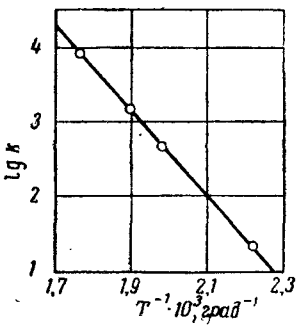


Рис. IV, 2. Зависимость $\lg k$ от T^{-1} для реакции разложения нитрозилхлорида NOCl.

Первый способ. На рис. (IV, 2) приведена опытная зависимость $\lg k$ от обратной температуры T^{-1}. По тангенсу угла наклона получается значение $E = 26\,000$ *кал/моль*. Следовательно, по уравнению (IV, 3) число активных столкновений

$$Z_a = 4{,}14 \cdot 10^{28} e^{-\frac{26\,000}{1{,}987 \cdot 529}} = 4{,}14 \cdot 10^{28} e^{-24{,}5} = 1{,}048 \cdot 10^{18}$$

и за 1 *сек* в 1 *см*^{3} должно разложиться

$$\frac{2 \cdot 1{,}048 \cdot 10^{18}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 3{,}48 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

Сравним полученное значение с экспериментальным:

$$\frac{Z}{Z'} = \frac{3{,}48 \cdot 10^{-6}}{1{,}19 \cdot 10^{-6}} \approx 3$$

Второй способ. Полученное экспериментально число столкновений, приводящих к реакции, равно

$$Z' = 1{,}19 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{6{,}02 \cdot 10^{23}}{2} = 3{,}58 \cdot 10^{17}$$

Подставив это значение в уравнение (IV,3)

$$3{,}58 \cdot 10^{17} = 4{,}14 \cdot 10^{23} e^{-\frac{E}{1{,}987 \cdot 529}}$$

получим значение энергии активации

$$E = 4{,}575 \cdot 529 \{\lg (4{,}14 \cdot 10^{11}) - \lg (3{,}58)\} = 26\,750 \text{ кал/моль}$$

Эта величина отличается от найденной экспериментально менее чем на 3%.

Результаты, полученные обоими способами, показывают, что гипотеза активных столкновений подтверждается экспериментальными данными, так как расхождения лежат в пределах возможных ошибок опыта и обусловлены также произвольностью в определении величины $\sigma_{эфф}$.

Для многих реакций, например синтеза и разложения иодистого водорода, взаимодействия иодистого мегила с иодистым водородом, иодистого этила с иодистым водородом и ряда других, наблюдается удовлетворительное совпадение теоретических и наблюдаемых значений скорости реакции. Однако чаще расчетное значение превышает опытное (отличается в некоторое постоянное число раз). Рассмотрим для примера реакцию

$$NO_2 + NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$$

При 625 °К и 760 *мм рт. ст.* в 1 *см*^{3} за 1 *сек* (согласно эксперименту) реагируют $6{,}37 \cdot 10^{-7}$ *моль* двуокиси азота. Следовательно, активными являются $^1/_2 (6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}37 \cdot 10^{-7}) = 1{,}917 \cdot 10^{17}$ столкновений. Энергия активации, определенная графически из зависимости $\lg k = f(1/T)$, равна 26 500 *кал/моль*. Эффективный диаметр примем равным $3{,}5 \cdot 10^{-8}$ *см* (точных данных для расчета $\sigma_{эфф}$ двуокиси азота нет). Следовательно, расчетное число активных столкновений

$$Z_a = 2 (1{,}951 \cdot 10^{-5} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23})^2 (3{,}5 \cdot 10^{-8})^2 \left(\frac{8 \cdot 3{,}14 \cdot 8{,}314 \cdot 10^7 \cdot 625}{46}\right) \times$$

$$\times e^{-\frac{26\,500}{1{,}987 \cdot 625}} = 1{,}105 \cdot 10^{1}$$

Сравнение опыта и теории дает

$$\frac{Z'}{Z} = \frac{1{,}917 \cdot 10^{17}}{1{,}105 \cdot 10^{19}} = 1{,}73 \cdot 10^{-2}$$

Это расхождение уже нельзя объяснить ни ошибками опыта, ни неправильностью в выборе $\sigma_{эфф}$. В частности, для совпадения расчетных и опытных значений пришлось бы принять

$$\sigma_{эфф} = 3{,}5 \cdot 10^{-8} \sqrt{\frac{1{,}917 \cdot 10^{17}}{1{,}105 \cdot 10^{19}}} = 4{,}6 \cdot 10^{-9} \text{ см}$$

что, очевидно, не имеет физического смысла.

Следовательно, отклонение расчетных значений от опытных имеет принципиальное значение и показывает, что химическая реакция, имеющая место при активном столкновении, не абсолютно достоверна, а имеет конечную вероятность, равную P. Причин этого может быть несколько. Остановимся пока на двух из них.

Во-первых, для сложных молекул при активном соударении должно осуществляться такое расположение активных групп, которое обеспечивало бы образование продуктов реакции. Вероятность соответствующей геометрической конфигурации при столкновении и выражает величина P, которую называют *стерическим фактором* (стерическим множителем).

Во-вторых, в изложенной теории предполагается, что до достижения при столкновении критической энергии E реакция не пойдет, а после достижения значения E — пойдет независимо от того, насколько превышена величина E. Между тем не исключено, что элементарный акт может осуществляться и при значениях энергии столкновения, меньших E (туннельный эффект), и что вероятность реакции возрастает по мере увеличения энергии сталкивающихся молекул по сравнению с энергией активации.

В теории активного комплекса, которая будет рассмотрена ниже, даются методы расчета стерического множителя P с помощью значений молекулярных параметров реагирующей системы.

§ 3. Применение теории столкновений к бимолекулярным реакциям. Расчет константы скорости

Исходя из молекулярно-кинетической теории и гипотезы активных столкновений, теоретическая интерпретация бимолекулярной реакции типа

$$A + B \longrightarrow \text{Продукты}$$

может быть следующей. Элементарный акт происходит только при столкновении реагирующих частиц. Если суммарная энергия сталкивающихся молекул * меньше некоторой критической величины ε_a, вероятность реакции равна нулю. Если суммарная энергия сталкивающихся молекул равна ε_a или как угодно больше этой критической величины, вероятность реакции равна некоторой конечной величине P. Тогда согласно сделанному утверждению и уравнениям (III, 97) и (IV, 3) скорость реакции [в *молекул/(см³·сек)*] можно записать так:

$$-\frac{dn_A}{dt} = PZ_a = Pn_A n_B \sigma_{AB}^2 \left[8\pi kT\left(\frac{1}{m_A}+\frac{1}{m_B}\right)\right]^{1/2} e^{-\varepsilon_a/kT} \qquad (IV, 4)$$

* Точнее, суммарная кинетическая энергия относительного движения молекул вдоль линии их центров. Следовательно, учитываются только две степени свободы поступательного движения молекул.

Это соотношение и является основным математическим выражением теории столкновений для бимолекулярных реакций. Из него могут быть получены различные практически применимые формы и связь между константой скорости и молекулярными параметрами реагирующей системы. Если концентрации реагирующих молекул выразить в *моль·см*$^{-3}$.

$$c_A = \frac{n_A}{N} \quad \text{и} \quad c_B = \frac{n_B}{N} \tag{IV, 5}$$

то уравнение (IV, 4) будет иметь вид

$$-\frac{d\frac{n_A}{N}}{dt} = -\frac{\partial c_A}{\partial t} = P\frac{Z_a}{N} = Pc_A c_B N\sigma_{AB}^2\left[8\pi kT\left(\frac{1}{m_A}+\frac{1}{m_B}\right)\right]^{1/2} e^{-\varepsilon_a/kT} \tag{IV, 6}$$

Между тем для рассматриваемой бимолекулярной реакции из основного постулата химической кинетики имеем

$$-\frac{\partial c_A}{\partial t} = kc_A c_B \tag{IV, 7}$$

Сравнение уравнений (IV, 6) и (IV, 7) дает теоретическое выражение для константы скорости бимолекулярной реакции:

$$k = P\sigma_{AB}^2 N\left[8\pi kT\left(\frac{1}{m_A}+\frac{1}{m_B}\right)\right]^{1/2} e^{-\varepsilon_a/kT} \tag{IV, 8}$$

При выражении молекулярных параметров в мольных величинах уравнение (IV, 8) принимает вид

$$k = PN\sigma_{AB}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} e^{-E_a/RT} \tag{IV, 9}$$

или, объединив постоянные величины в предэкспоненциальный множитель

$$N\sigma_{AB}^2\left[8\pi R\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} = \text{const} \tag{IV, 10}$$

называемый *фактором столкновений*

$$k = P\cdot \text{const}\sqrt{T}\, e^{-E_a/RT} \tag{IV, 11}$$

После логарифмирования уравнения (IV, 11)

$$\ln k = \ln(P\cdot\text{const}) + \frac{1}{2}\ln T - \frac{E_a}{RT} \tag{IV, 12}$$

и дифференцирования уравнения (IV, 12) будем иметь

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a + \frac{1}{2}RT}{RT^2} \tag{IV, 13}$$

Сравнив уравнение (IV, 13) с уравнением Аррениуса, получим

$$E = E_a + \frac{1}{2}RT \qquad \text{(IV, 14)}$$

Поскольку большинство химических реакций проводится при температурах до 1000 °К, а энергии активации имеют порядок 10^4—10^5 *кал/моль*, величиной $1/2RT \approx T \leqslant 1000$ *кал/моль* можно пренебречь и уравнение (IV, 13) записать так:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2} \qquad \text{(IV, 15)}$$

или

$$k = \text{const}\, e^{-E/RT} \qquad \text{(IV, 16)}$$

что совпадает с уравнением Аррениуса. Из сказанного ясно, что использование уравнения (IV, 16) оправдано, когда энергии активации достаточно высоки ($E \gg RT$). Если это условие не соблюдается, следует использовать более точное уравнение (IV, 13).

§ 4. Максвелл-больцмановское распределение в реагирующей системе. Энергия активации

В ходе химической реакции непрерывно убывает число активных молекул, превращающихся в продукты реакции. Если скорость реакции значительно меньше скорости молекулярно-кинетической активации, относительное число активных молекул будет сохраняться постоянным и максвелл-больцмановское распределение не будет искажено. Если же реакция протекает достаточно быстро и скорость ее сравнима со скоростью активации, относительное число активных частиц будет убывать, т. е. будет происходить так называемое *выгорание активных частиц*. Это явление имеет большое значение для интерпретации быстрых процессов — взрывных и разветвленных цепных.

Для реакций, скорость протекания которых можно измерить обычными методами, возможен следующий критерий согласованности числа активных частиц в реагирующей системе с максвелл-больцмановским распределением. Если энергия активации достаточно велика, то число активных частиц составит незначительную долю всех частиц системы. Незначительная их убыль в ходе реакции будет легко восполняться в результате активации при столкновениях. Если же энергия активации мала, то значительная доля частиц является реакционноспособной, и максвелл-больцмановское распределение уже не будет успевать восстанавливаться за счет столкновений. Таким образом, практически удобным критерием соблюдения максвелл-больцмановского распределения во время реакции будет неравенство

$$E \gg RT \ (\varepsilon_a \gg kT) \qquad \text{(IV, 17)}$$

Неравенство (IV, 17) показывает, что при данной энергии активации любой процесс с повышением температуры может перейти в область несоблюдения максвелл-больцмановского распределения.

Согласно максвелл-больцмановскому распределению число столкновений Z_{ε_i}, энергия которых равна некоторой величине ε_i

$$Z_{\varepsilon_i} = \frac{Z_0 e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_0^\infty e^{-\varepsilon_i/kT}} \qquad \text{(IV, 18)}$$

где Z_0 — полное число столкновений.

Откажемся теперь от предположения, согласно которому вероятность реакции постоянна независимо от избытка энергии столкновений по сравнению с энергией активации, и будем считать, что каждому значению энергии столкновения ε_i соответствует определенное значение константы скорости k_{ε_i}. Тогда, принимая константу скорости выраженной в $см^3/сек$, получим для столкновения с энергией ε_i

$$k_{\varepsilon_i} = \frac{Z_0 e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_0^\infty e^{-\varepsilon_i/kT}} \qquad \text{(IV, 19)}$$

На основании уравнения (IV, 19), если пренебречь туннельным эффектом, получим наблюдаемую суммарную константу скорости

$$k = \sum_0^\infty k_{\varepsilon_i} = \frac{Z_0 \sum_{\varepsilon_a}^\infty e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_0^\infty e^{-\varepsilon_i/kT}} \qquad \text{(IV, 20)}$$

После логарифмирования и дифференцирования уравнения (IV, 20) имеем *

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{kT^2} \cdot \frac{\sum_{\varepsilon_a}^\infty \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{\varepsilon_a}^\infty e^{-\varepsilon_i/kT}} - \frac{1}{kT^2} \cdot \frac{\sum_0^\infty \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_0^\infty e^{-\varepsilon_i/kT}} \qquad \text{(IV, 21)}$$

* При дифференцировании Z_0 считают постоянным, т. е. отбрасывают слагаемое

$$\frac{d \ln Z_0}{dT} = \frac{1}{2T}$$

Первое слагаемое есть средняя энергия активных столкновений $\bar{\varepsilon}_a = \bar{E}_a/N$, второе — средняя энергия всех столкновений $\bar{\varepsilon} = \bar{E}/N$. Таким образом

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\bar{E}_a - \bar{E}}{RT^2} \qquad (IV, 22)$$

Сравнение уравнения (IV, 22) с уравнением (IV, 15) показывает, что энергия активации есть разность между средней энергией активных столкновений и средней энергией всех столкновений. Приведенное определение энергии активации является наиболее строгим в рамках применения молекулярно-кинетической теории к изучению скоростей химических реакций. Другое истолкование энергии активации будет дано при разборе теории активного комплекса.

§ 5. Типы бимолекулярных реакций

Выше были описаны случаи, когда элементарный акт легче осуществляется на твердой поверхности, чем в объеме. Учитывая это, можно предположить, что многие гомогенные реакции осложнены гетерогенными стадиями на стенках сосуда, в котором протекает исследуемый процесс. Например, при комнатной температуре реакция разложения озона является гетерогенной со сравнительно низкой энергией активации и идет на стенках сосуда. С повышением температуры все бóльшую роль начинает играть чисто гомогенный процесс с энергией активации порядка 24 000 *кал/моль*, и в интервале температур 60—100 °С его скорость настолько превышает скорость гетерогенного разложения, что наблюдаемое экспериментальное значение скорости целиком характеризует гомогенный процесс. Аналогичные явления наблюдаются и во многих других случаях, например при разложении газообразных гидридов элементов V группы (NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3).

Чтобы экспериментально выявить влияние гетерогенных реакций на ход процесса, наиболее целесообразно воспользоваться следующим приемом. Сосуд, в котором осуществляется эксперимент, наполняют мелко раздробленными кусочками того же материала, из которого сделаны стенки сосуда. Таким образом, поверхность увеличивается в сотни тысяч и миллионы раз. Если при этом скорость реакции и ее кинетические характеристики остаются неизменными, то можно считать, что исследуемая реакция является чисто гомогенной. В противном случае нужно провести дополнительные исследования, чтобы выяснить роль твердой поверхности.

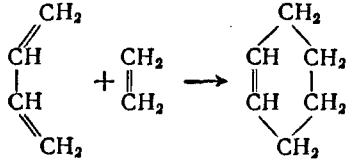
Бимолекулярные реакции — наиболее распространенный класс химических превращений. До того как были идентифицированы и кинетически изучены свободные радикалы, казалось, что строго бимолекулярные гомогенные реакции в газовой фазе редки, и синтез и разложение иодистого водорода является чуть ли не единственным стандартным примером. После того как отдельные ста-

дии химических превращений стали предметом непосредственного экспериментального изучения, оказалось, что большинство сложных реакций можно представить в виде элементарных стадий, которые в подавляющем большинстве являются бимолекулярными элементарными актами. Кроме того, поскольку процесс активации является бимолекулярным, оказалось, что и мономолекулярные реакции проходят через бимолекулярную стадию. Накопленные данные позволяют разделить все бимолекулярные реакции на три типа.

1. Реакции между валентно-насыщенными молекулами. Это реакции обмена, например

$$HI + C_2H_5I \longrightarrow C_2H_6 + I_2$$

или ассоциации, например



Их характерная особенность состоит в том, что число свободных валентностей до и после реакции равно нулю.

2. Реакции радикала (или атома) с валентно-насыщенной молекулой. К реакциям этого типа принадлежит большинство промежуточных элементарных стадий сложных реакций. В таких реакциях, например

$$CH_3\bullet + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5\bullet$$

или

$$H\bullet + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2\bullet$$

свободная валентность, имеющаяся в исходных веществах, сохраняется и в продуктах реакции или же число свободных валентностей возрастает, например

$$H\bullet + O_2 \longrightarrow OH\bullet + O$$

Подобные процессы имеют большое значение для протекания разветвленных цепных реакций.

3. Рекомбинация атомов и радикалов. При рекомбинации радикалов свободные валентности исходных веществ исчезают и образуется насыщенная молекула. Процессы такого типа маловероятны по энергетическим соображениям, и чаще осуществляется рекомбинация на стенках или при тройном столкновении. Однако с увеличением числа атомов в радикале возможность

перераспределения энергии по внутренним степеням свободы возрастает и объемные реакции типа

$$CH_3\bullet + C_2H_5\bullet \longrightarrow C_3H_8$$

могут конкурировать с рекомбинациями двух других типов.

§ 6. Бимолекулярные реакции между валентно-насыщенными молекулами

В табл. IV,3 приведены данные о некоторых бимолекулярных реакциях между валентно-насыщенными молекулами. Обращают на себя внимание два факта: энергии активации довольно высоки (30 000 ÷ 40 000 *кал/моль*), а стерические множители варьируют от 1 до $2\cdot10^{-2}$. Первое обстоятельство легко объяснить. Для осуществления реакции необходим разрыв связи хотя бы в одной из

Таблица IV,3. **Некоторые бимолекулярные реакции между валентно-насыщенными молекулами**

Реакция	Температурный интервал, °K	Константа скорости, $см^3/(моль\cdot сек)$	P
$H_2 + J_2 \longrightarrow 2HJ$	556—781	$3{,}62\cdot10^{12}\sqrt{T}\,e^{-39000/RT}$	0,1
$HJ + HJ \longrightarrow H_2 + J_2$	556—781	$3{,}32\cdot10^{12}\sqrt{T}\,e^{-44000/RT}$	1
$HJ + CH_3J \longrightarrow CH_4 + J_2$	523—583	$8{,}5\cdot10^{12}\sqrt{T}\,e^{-33400/RT}$	0,6
$HJ + C_2H_5J \longrightarrow C_2H_6 + J_2$	523—583	$2{,}1\cdot10^{12}\sqrt{T}\,e^{-29800/RT}$	0,13
$NOCl + NOCl \longrightarrow 2NO + Cl_2$	451—567	$3{,}83\cdot10^{12}\sqrt{T}\,e^{-26000/RT}$	1
$NO_2 + NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$	592—656	$1{,}25\cdot10^{11}\sqrt{T}\,e^{-26500/RT}$	0,02

реагирующих молекул, и, следовательно, энергия активации должна быть соизмерима с энергией связи. Сравнительная же близость стерических множителей единице показывает, что необходимое для протекания реакции перераспределение связей при столкновении, если энергия его достаточно велика, геометрически осуществляется достаточно легко. Вероятно, именно поэтому бимолекулярные реакции протекают обычно между молекулами сравнительно простого строения и состава. При взаимодействии более сложных молекул возникает возможность перераспределения энергии по внутренним степеням свободы, что может вызвать кинетические осложнения, а усложнение геометрических условий результирующего столкновения и сложный порядок перераспределения связей понижают числовое значение стерического множителя P.

§ 7. Реакции с участием радикалов

Вероятность объемной бимолекулярной рекомбинации атомов и простейших радикалов мала, чему и соответствуют малые значения стерических множителей (например, для рекомбинации атомного водорода — порядка 10^{-4}, для рекомбинации атомных галогенов — порядка 10^{-7} и т. д.), и это несмотря на то, что все эти процессы идут с энергией активации, равной нулю или близкой к нулю.

Реакции же с участием радикала или атома, наоборот, являются наиболее распространенным типом химического элементарного акта. В табл. IV, 4 приведено несколько примеров реакций подобного типа. Все они характеризуются малым (не более

Таблица IV,4. **Некоторые реакции с участием валентно-неиасыщенных частиц**

Реакции	Константы скорости, $см^3/(моль \cdot сек)$	P
$H + H_2 \longrightarrow H_2 + H$	$5{,}03 \cdot 10^{12} \sqrt{T}\, e^{-8500/RT}$	0,86
$H + C_2H_6 \longrightarrow H_2 + C_2H_5\bullet$	$3{,}5 \cdot 10^{12} \sqrt{T}\, e^{-6800/RT}$	0,055
$H + C_2H_2 \longrightarrow C_2H_5\bullet$	$6{,}3 \cdot 10^{11} \sqrt{T}\, e^{-1500/RT}$	0,03
$O + H_2 \longrightarrow OH\bullet + H$	$1{,}2 \cdot 10^{11} \sqrt{T}\, e^{-16000/RT}$	0,07
$OH\bullet + H_2 \longrightarrow H_2O + H$	$4{,}48 \cdot 10^{12} \sqrt{T}\, e^{-10000/RT}$	0,57
$OH\bullet + C_2H_6 \longrightarrow H_2O + C_2H_5\bullet$	$6{,}58 \cdot 10^{12} \sqrt{T}\, e^{-5500/RT}$	0,66
$CH_3\bullet + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5\bullet$	$2{,}14 \cdot 10^{11}\, e^{-10400/RT}$	0,0005
$CH_3\bullet + C_2H_4 \longrightarrow CH_4 + C_2H_3\bullet$	$2{,}09 \cdot 10^{11}\, e^{-10000/RT}$	0,0005
$HO_2\bullet + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + OH\bullet$	$3 \cdot 10^{11}\, e^{-30000/RT}$	—

10 000 *кал/моль*) значением энергии активации. Лишь для малоактивного радикала $HO_2\cdot$, свойства которого близки к свойствам насыщенной молекулы, получено бóльшее значение энергии активации. Это и понятно, ибо наличие свободной валентности в исходной системе энергетически облегчает осуществление реакции. По этой же причине для многих реакций с участием радикалов наблюдается линейная связь между энергией активации и теплотой реакции. Рассмотрев значительное число реакций, Н. Н. Семенов предложил для экзотермических реакций принять

$$E = 11\,500 - 0{,}25\overline{Q} \qquad \text{(IV, 23)}$$

а для эндотермических

$$E = 11\,500 + 0{,}25\overline{Q} \qquad \text{(IV, 24)}$$

Справедливость этих соотношений проиллюстрирована на примере ряда реакций (рис. IV, 3).

Высокая реакционная способность атомов и радикалов хорошо видна на примере реакции с участием атомного кислорода. Так, взаимодействуя с метаном, атомный кислород замещает два атома водорода, в результате чего образуется формальдегид:

$$O + CH_4 \rightleftarrows CH_2O + H_2$$

Кислород может внедряться по связи C—H, в результате чего образуется метиловый спирт:

$$O + CH_4 \rightleftarrows CH_3OH$$

Атомный кислород, окисляя формальдегид, дает окись углерода и воду:

$$O + CH_2O \rightleftarrows CO + H_2O$$

и, наконец, с участием третьей частицы окисляет CO до CO_2:

$$O + CO + M \rightleftarrows CO_2 + M$$

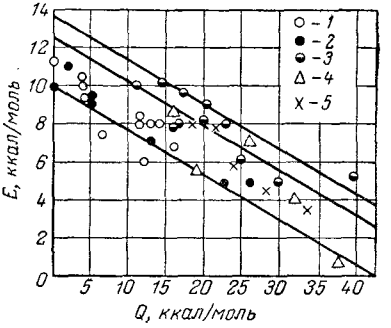


Рис. IV, 3. Связь между энергией активации и тепловым эффектом для экзотермических реакций:
1 — $CH_3 + RH$; 2 — $H + RH$; 3 — $H + RBr$; 4 — $OH + RH$; 5 — $H + RCl$.

Присоединение радикалов к молекулам с краткой связью, как правило, протекает при низких значениях энергии активации. Так, образование радикала $HO_2\cdot$

$$H + O_2 \rightleftarrows HO_2\cdot$$

происходит с энергией активации, близкой к нулю. Реакции

$$H + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2\cdot \quad \text{и} \quad CH_3\cdot + CH_2O \longrightarrow C_2H_5O\cdot$$

возможны при энергии активации всего 7000 *кал/моль* и т. д. Стерические же множители варьируют (в зависимости от сложности взаимодействующих частиц) от значений, близких к единице, до значений порядка 10^{-5}.

§ 8.* Реакции в разреженных пламенах

Этим термином обозначают интересный класс радикальных реакций взаимодействия атомов щелочных металлов с молекулами галогенов. Для этих реакций удалось достаточно точно выяснить все элементарные стадии и механизм хемилюминесценции. Протекают они при давлениях порядка 10^{-1}—10^{-3} *мм рт. ст.* в интервале температур от 200 до 300 °C. Пары обоих реагирующих компонентов смешиваются в длинной реакционной трубке. Продукты реакции отлагаются на стенках трубки, так что их можно проанализировать. Реакция сопровождается интенсивной хемилюминесценцией — свечением, обусловленным наличием атомов металла, электронно-возбужденных за счет химической реакции. Все процессы при этом бимолекулярны, так как тройные столкновения при столь малых давлениях маловероятны. Низкие температуры и

отсутствие явной зависимости скорости реакции от температуры показывают, что энергии активации малы или равны нулю.

В качестве примера рассмотрим реакцию взаимодействия атомного натрия с молекулами иода. В реакционной трубке по ее длине имеются две зоны: 1) зона образования наибольшего количества продукта реакции — NaI (расположенная ближе к входу потока молекулярного иода) и 2) зона наиболее интенсивного свечения за счет энергии процесса

$$Na^* \longrightarrow Na + h\nu$$

В первой зоне идет основной процесс образования NaI:

$$I_2 + Na \longrightarrow NaI + I + 33\,700 \text{ } кал/моль$$

Энергия его недостаточна для возбуждения хемилюминесценции, так как длины волн двойной *D*-линии натрия равны 5889,96 Å и 5895,93 Å, что соответствует примерно 48 300 *кал/моль*. Образующийся атом иода может соединиться с атомом натрия:

$$I + Na \longrightarrow NaI + 68\,500 \text{ } кал/моль$$

Поскольку стабилизация тройным ударом маловероятна, подобный процесс может идти лишь на стенках, и его роль в общем балансе незначительна.

Во второй зоне довольно значительна концентрация молекулярного натрия. Константа равновесия реакции

$$Na + Na \rightleftarrows Na_2$$

равна

$$K_{200\,^\circ C} = \frac{p_{Na_2}}{p_{Na}^2} = 0{,}085$$

Следовательно, вполне возможен процесс

$$I + Na_2 \rightleftarrows NaI + Na + 49\,500 \text{ } кал/моль$$

за счет энергии которого и происходит хемилюминесценция.

ГЛАВА V

ТЕОРИЯ АКТИВНОГО КОМПЛЕКСА (ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ)

§ 1. Поверхность потенциальной энергии. Активный комплекс, координата и путь реакции

Рассмотрим взаимодействие атома Z с двухатомной молекулой XY по реакции $XY + Z \rightleftarrows X + YZ$.

По мере приближения атома Z к молекуле XY вдоль прямой, соединяющей ядра атомов X и Y, связь между атомами Z и Y усиливается, а между атомами X и Y — ослабевает. На некотором расстоянии атома Z от молекулы XY возникает промежуточное состояние, при котором образуется так называемый *активный комплекс* X—Y—Z. Последний, распадаясь, образует конечные продукты реакции: свободный атом X и молекулу YZ.

Приближенные квантово-химические расчеты показывают, что при рассмотренном сближении атома Z с молекулой XY затрачивается наименьшая энергия. Чтобы проследить за изменением потенциальной энергии системы из трех атомов в процессе реакции, построим диаграмму в декартовой системе координат, откладывая по оси абсцисс расстояние (r_{X-Y}) между атомами X и Y, а по оси ординат — расстояние (r_{Y-Z}) между атомами *Y* и *Z*, при условии, что валентный угол активного комплекса X—Z—Z фиксирован и равен 180°C (рис. V, 1) *. На рассматриваемой диаграмме величина энергии откладывается по оси, перпендикулярной плоскости чертежа, подобно тому, как на топографических картах изображается рельеф местности. Сплошными линиями отмечены уровни равной энергии, выраженной в килокалориях. За изменением потенциальной энергии можно проследить по изоэнергетическим линиям на поверхности энергии, спроектированным на плоскости r_{X-Y}—r_{Y-Z}.

С помощью диаграммы (рис. V, 1), продолжая аналогию с рельефом местности, легко себе представить, что потенциальная поверхность будет иметь две долины (которые отвечают сечениям, изображенным на диаграмме сверху и справа), разделенные седловиной. Высшая точка этой седловины отмечена на рисунке крестиком.

---

* Если это условие не соблюдается, то, как показывают расчеты, удобно пользоваться косоугольной системой координат.

Когда атом Z находится далеко от молекулы XY (верхний левый угол диаграммы), потенциальная энергия системы из трех атомов в основном зависит от межатомного расстояния r_{X-Y} и эта зависимость может быть описана кривой потенциальной энергии

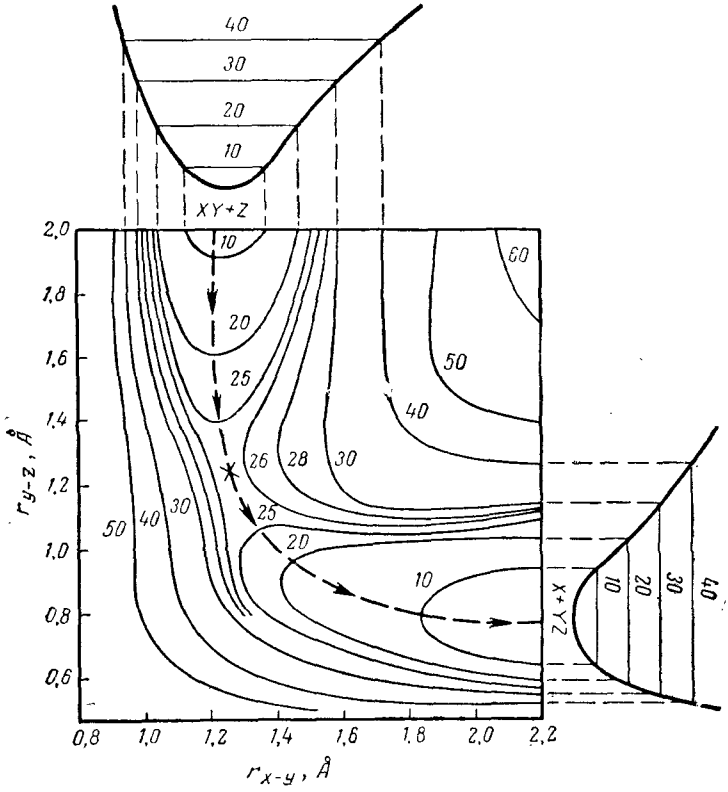


Рис. V, 1. Изменение потенциальной энергии системы при реакции типа $XY + Z \rightarrow X + YZ$.

двухатомной молекулы XY, показанной в верхней части диаграммы. По мере сближения атомов Z и Y начинает сказываться взаимодействие между ними, связь X—Y ослабевает вследствие увеличения расстояния X—Y и начинает возникать новая связь Y—Z. При этом, как видно из диаграммы, потенциальная энергия системы растет и в некоторой точке (отмеченной на диаграмме крестиком) достигает максимума. В состоянии, соответствующем этой точке, молекулы XY или YZ отдельно уже не существуют. В момент прохождения максимума потенциальной энергии система из

трех атомов представляет нечто целое, по своим свойствам похожее на нестойкую трехатомную молекулу. Это состояние получило название *активного комплекса*, или *переходного состояния*. При дальнейшем сближении атомов Z и Y связь Z—Y усиливается, атом X отделяется от атома Y, потенциальная энергия системы начинает убывать и, наконец, система переходит в конечное состояние — образуется устойчивая мелекула YZ, потенциальная энергия которой изображена кривой, показанной на диаграмме справа, и свободный атом X.

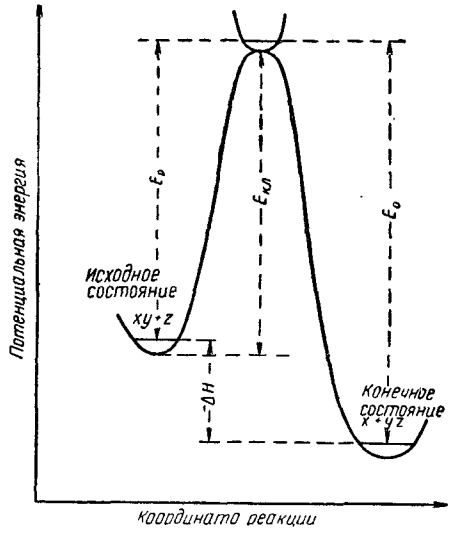


Рис. V, 2. Профиль пути реакции $XY + Z \rightarrow X + YZ$.

При внимательном рассмотрении рис. V, 1 можно убедиться, что наиболее вероятное состояние системы (при изменении межатомных расстояний r_{X-Y} и r_{X-Z}) проходит по некоторой энергетической «ложбине», переходит через «перевальную» точку и по другой «ложбине» скатывается к конечному состоянию. Эта совокупность наиболее вероятных состояний системы носит название *пути реакции* (показан на рис. V, 1 жирной пунктирной линией).

Очевидно, приведенная диаграмма детализирует энергетическую картину активных столкновений, о которых говорилось в главе IV. Разность между потенциальной энергией начальных продуктов и потенциальной энергией на вершине барьера и является энергией активации, т. е. той энергией, которой должны обладать молекулы исходных веществ, чтобы преодолеть потенциальный барьер и перейти в конечные продукты реакции.

Построить поверхности потенциальной энергии в общем случае весьма сложно; это делается лишь для небольшого числа очень простых реакций, и то весьма приближенно. Если сделать разрез потенциальной поверхности, перпендикулярный плоскости чертежа и проходящий вдоль пути реакции, и развернуть поверхность разреза в одну плоскость, то кривая, ограничивающая эту плоскость, будет профилем пути реакции, изображенным на рис. V, 2.

Как видно, реагирующая система, прежде чем перейти в конечное состояние, должна преодолеть потенциальный барьер, равный $E_{кл}$ *классической энергии активации*. Разность между потенциаль-

ными энергиями исходных веществ и продуктов реакции — это тепловой эффект реакции $-\Delta H$.

Более точное рассмотрение показывает, что любая система атомов ни при каких условиях, даже при температуре абсолютного нуля, не может обладать энергией, меньшей некоторой величины — так называемой *нулевой энергии*. Так как колебательная энергия ε двухатомной системы

$$\varepsilon = \left(n_v + \frac{1}{2}\right) h\omega \qquad (V, 1)$$

(где n_v — колебательное квантовое число; ω — основная частота колебаний; h — постоянная Планка)

то при $n_v = 0$ будем иметь

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\omega \qquad (V, 2)$$

что соответствует нулевой энергии двухатомной системы, имеющей одну колебательную степень свободы. Для многоатомной системы нулевая энергия равна сумме нулевых энергий для всех колебательных степеней свободы. Поэтому энергия активации E_0 (см. рис. V, 2), отвечающая температуре абсолютного нуля, равна

$$E_0 = E_{\text{кл}} - \left(\frac{1}{2}\sum h\omega^* - \frac{1}{2}\sum h\omega\right) N_A \qquad (V, 3)$$

(суммирование распространяется на все колебательные степени свободы исходного состояния, которое характеризуется частотами ω, и переходного состояния, которое характеризуется частотами ω^*; N_A — число Авогадро).

Общее число степеней свободы, которыми обладает n-атомная молекула, равно $3n$, из которых три степени свободы (или две в случае линейной молекулы) характеризуют вращение молекулы и три степени свободы определяют поступательное движение молекулы в целом. Таким образом, общее число колебательных степеней свободы для системы, состоящей из n атомов, будет равно $3n - 6$ (для линейной системы равно $3n - 5$). Для активного комплекса это число на единицу меньше, так как одна из колебательных степеней свободы превращается в координату реакции. Колебание образовавшегося комплекса X—Y—Z вдоль валентных связей ведет к реакции распада. Это колебание заменяется движением комплекса X—Y—Z особого рода, ведущим к образованию молекул YZ и X. Оно было описано выше и изображено на рис. V, 1 как путь реакции. Это движение рассматривается как вид поступательного движения активного комплекса. Понятия *вращение* и *колебание* в применении к активному комплексу не имеют обычного смысла, так как комплекс существует очень недолго. Эти понятия обозначают, что зависимость потенциальной

и кинетической энергии системы атомов от координат и сопряженных с ними импульсов такая же, как и для устойчивых молекул.

Активный комплекс, возникший из исходных веществ, может превратиться только в конечные вещества. Атомы, достигая конфигурации активного комплекса, продолжают двигаться по инерции в направлении образования конечных продуктов. В случае обратимых реакций активный комплекс для обратной реакции имеет ту же конфигурацию, что и активный комплекс для прямой реакции, поэтому нельзя считать, что активный комплекс находится в равновесии с исходными продуктами реакции. Прямой и обратный процессы с образованием активного комплекса протекают независимо друг от друга.

Детализация теории столкновений введением состояния, промежуточного между исходным и конечным, позволила применить для расчета скоростей реакции аппарат статистической механики. Метод расчета скоростей реакций с учетом переходного состояния, получивший название *метода переходного состояния* (Поляни и Эванс) или *активного комплекса* (Эйринг), был разработан в 1935 г.

§ 2. Вывод основного уравнения теории активного комплекса

В основе метода переходного состояния лежат три предположения. Во-первых, протекание реакции существенно не нарушает распределения молекул по состояниям, так что распределение статистически отвечает равновесному распределению Максвелла — Больцмана. Расчеты, на которых мы останавливаться не будем, показывают, что это предположение справедливо в очень большом числе случаев. Кроме того, результаты, полученные методом переходного состояния для скоростей химических реакций, находятся в соответствии с опытом, что косвенно также подтверждает это предположение.

Во-вторых, предполагают, что элементарный акт реакции протекает адиабатно. Этот термин в данном случае имеет только формальное сходство с понятием адиабатности в термодинамике и означает, что движение ядер атомов происходит гораздо медленнее, чем движение электронов, поэтому при каждой конфигурации ядер электроны успевают перестроиться, а движение их — принять такой же характер, как если бы ядра пребывали бесконечно долго в одном положении. Таким образом, адиабатный характер движения ядер приводит к тому, что ядра движутся независимо от движения электронов, и потенциальная энергия при движении ядер изменяется непрерывно, так как это движение не сопровождается электронными переходами.

В-третьих, движение ядер в адиабатных условиях можно рассматривать с позиций классической механики. Квантово-механи-

ческие расчеты показывают, что это предположение строго выполняется на вершине потенциального барьера при конечной скорости движения частицы. Оно выполняется и вблизи вершины потенциального барьера при условии достаточно большой скорости движения частиц. Последнее предположение существенно упрощает нахождение средней скорости элементарной реакции, так как позволяет пользоваться классической статистикой. Как мы увидим ниже, предположение об адиабатном течении элементарного химического процесса может и не выполняться, но опыт показывает, что такие процессы сравнительно редки.

Скорость химической реакции, очевидно, равна скорости перехода активного комплекса через потенциальный барьер. Выберем некоторый конечный интервал δ вдоль координаты реакции так, чтобы он включал вершину потенциального барьера. Существующая в этом интервале конфигурация атомов, движущихся в сторону конечных продуктов, и является активным комплексом. Среднее время жизни активного комплекса

$$\tau = \frac{\delta}{\bar{c}_x} \tag{V,4}$$

где $\bar{c}_x$ — средняя скорость прохождения активными комплексами вершины потенциального барьера или, другими словами, среднее изменение координаты реакции со временем на вершине потенциального барьера (в интервале δ). Эта величина соответствует средней скорости движения конфигурации атомов.

Средняя скорость движения активных комплексов через барьер (в интервале δ) равна сумме скоростей комплексов, переходящих через барьер, деленной на число переходящих комплексов, т. е.

$$\bar{c}_x = \frac{\sum c_{x_i} n_i}{n} = \frac{\int_0^\infty c_x \, dn}{n} \tag{V,5}$$

Согласно статистике Максвелла — Больцмана число молекул, скорость которых лежит в пределах от c_x до $c_x + dc_x$, равно

$$dn = n \sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}} \, e^{-\mu c_x^2/2kT} \, dc_x \tag{V,6}$$

Подставив выражение (V,6) в уравнение (V,5), получим

$$\bar{c}_x = \frac{\int_0^\infty c_x a \sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}} \, e^{-\mu c_x^2/2kT} \, dc_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} n \sqrt{\frac{\mu}{2\pi kT}} \, e^{-\mu c_x^2/2kT} \, dc_x} = \frac{\int_0^\infty c_x e^{-\mu c_x^2/2kT} \, dc_x}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\mu c_x^2/2kT} \, dc_x} \tag{V,7}$$

Пределы интегрирования в числителе даны с учетом того, что активный комплекс движется только в одном направлении. В знаменателе же учитываются все возможные направления движения. После интегрирования уравнения (V, 7) будем иметь

$$\bar{c}_x = \left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2} \qquad (V, 8)$$

Подставив выражение (V, 8) в уравнение (V, 4), получим, что среднее время жизни активного комплекса

$$\tau = \delta\left(\frac{2\pi\mu}{kT}\right)^{1/2} \qquad (V, 9)$$

Обозначим концентрацию активных комплексов в интервале δ на координате реакции через $c_{ак}$. Эта величина соответствует числу возникших активных комплексов или числу актов реакции за время τ. Поэтому число актов реакции в единице объема за единицу времени или, другими словами, скорость реакции

$$v = \frac{c_{ак}}{\tau} = c_{ак}\left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2}\frac{1}{\delta} \qquad (V, 10)$$

Это выражение справедливо, только если возникновение активного комплекса гарантирует протекание реакции, т. е. только для адиабатных процессов. В более общем случае в выражение (V, 10) необходимо ввести еще добавочный множитель — *коэффициент прохождения* (*трансмиссионный коэффициент*) $\chi \leqslant 1$. Поэтому выражение (V, 10) необходимо записать следующим образом:

$$v = \chi c_{ак}\left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2}\frac{1}{\delta} \qquad (V, 11)$$

Элементарные процессы, сопровождающиеся электронными переходами, являются неадиабатными. Электронный переход соответствует переходу системы (при достижении вершины барьера) с одной потенциальной поверхности на другую. При неадиабатных процессах достижение вершины потенциального барьера еще не говорит о безусловном переходе к конечным продуктам и существует конечная вероятность перехода системы с нижней потенциальной поверхности на верхнюю. Таким образом, для неадиабатных процессов трансмиссионный коэффициент χ заведомо меньше единицы. Как правило, процесс протекает неадиабатно, если реакция связана с изменением суммарного электронного спина или соответствует какому-нибудь другому запрещенному переходу. Трансмиссионный коэффициент для неадиабатных процессов чаще всего оказывается порядка 10^{-5}. Приближенные расчеты показывают, что неадиабатные реакции встречаются довольно редко.

Вывод выражения для константы скорости химической реакции рассмотрим на примере бимолекулярной реакции:

$$A + B \longrightarrow AB^* \longrightarrow \text{конечные продукты}$$

где A и B — молекулы исходных веществ; AB* — активный комплекс.

Тогда согласно основному постулату химической кинетики скорость реакции

$$v = kc_A c_B \qquad (V, 12)$$

Решив совместно уравнения (V, 11) и (V, 12), получим для константы скорости следующее выражение:

$$k = \chi \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} \left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \qquad (V, 13)$$

Согласно первому предположению (возможности применения статистики Максвелла — Больцмана к реагирующей системе) константа скорости элементарной реакции $A + B \rightarrow C + \ldots$, протекающей при отсутствии химического равновесия, мало отличается от константы скорости того же процесса, вычисляемой из предположения о наличии химического равновесия как с конечными, так и с промежуточными продуктами, представляющими собой активный комплекс. Поэтому выражение (V, 13) можно записать так:

$$k = \chi \frac{c_{AB^* \text{ равн}}}{c_{A \text{ равн}} c_{B \text{ равн}}} \left(\frac{kT}{2\pi\mu}\right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \qquad (V, 14)$$

где индекс «равн» означает, что концентрации соответствуют состоянию химического равновесия.

Множитель, содержащий равновесные концентрации, можно заменить константой химического равновесия исходных веществ с конфигурацией атомов, соответствующей активному комплексу

$$K = \frac{c_{AB^* \text{ равн}}}{c_{A \text{ равн}} c_{B \text{ равн}}} \qquad (V, 15)$$

Как известно из статистической термодинамики, константу равновесия можно выразить через статистические суммы состояний соответствующих веществ, т. е.

$$K = \frac{Q'_{AB^*}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \qquad (V, 16)$$

При этом энергия отсчитывается от нулевого значения для соответствующей молекулы или активного комплекса, поэтому E_0 соответствует энергии активации при абсолютном нуле.

Статистическая сумма состояния активного комплекса, в отличие от статистической суммы состояний стабильной молекулы, со-

держит в виде множителя степень свободы поступательного движения вдоль пути реакции $Q_{\text{пост}}$, т. е. $Q'_{AB}{}^{*} = Q_{AB}{}^{*} Q_{\text{пост}\,(1)}$. Для статистической суммы поступательного движения статистическая механика дает следующее выражение:

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} V \qquad (V,17)$$

Для одной степени свободы надо извлечь из этого выражения кубический корень, причем $V^{1/3}$ в данном случае будет соответствовать рассматриваемому интервалу пути реакции δ. Следовательно, учитывая, что в выражение (V, 16) входят статистические суммы, можно написать:

$$Q_{\text{пост}}(1) = (2\pi\mu kT)^{1/2} \frac{\delta}{h} \qquad (V,18)$$

и

$$Q'_{AB}{}^{*} = Q_{AB}{}^{*} (2\pi\mu kT)^{1/2} \frac{\delta}{h} \qquad (V,19)$$

Подставив выражение (V, 19) в уравнение (V, 16), получим

$$K = \frac{\delta}{h} (2\pi\mu kT)^{1/2} K^{*} \qquad (V,20)$$

где

$$K^{*} = \frac{Q_{AB}{}^{*}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \qquad (V,21)$$

можно назвать константой равновесия между активным комплексом и исходными веществами. В действительности, как уже было сказано, такого равновесия нет, однако, как видим, величина K^{*} может быть рассчитана как обычная константа равновесия. При этом из статистической суммы конфигурации атомов, отвечающей активному комплексу, который формально при таком расчете можно рассматривать как простую молекулу, исключен множитель, соответствующий движению вдоль координаты реакции.

Подставим уравнение (V, 20) в выражение (V, 14). Тогда, учитывая выражение (V, 15), получим

$$k = \chi \frac{kT}{h} K^{*} = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{AB}{}^{*}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \qquad (V,22)$$

§ 3.* Свободная энергия активации

Как известно из термодинамики, константа равновесия связана со свободной энергией процесса. Эту связь можно использовать и для нахождения величины K^{*}, вводя понятие *свободная энергия активации*, характеризующее изменение свободной энергии при переходе системы из исходного состояния в переходное и учитывающее все степени свободы, кроме координаты реакции. Если вещества находятся в стандартном состоянии, то для процесса, протекающего при постоянном объеме

$$-\Delta F^{*} = RT \ln K^{*} \qquad (V,23)$$

Учитывая, что

$$\Delta F^* = \Delta U^* - T\Delta S^* \qquad (V, 24)$$

выражение (V, 23) можно записать так:

$$K^* = e^{\Delta S^*/Re - \Delta U^*/RT} \qquad (V, 25)$$

Подставив это выражение в уравнение (V, 22), получим

$$k = \chi \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/Re - \Delta U^*/RT}. \qquad (V, 26)$$

Соответственно, если процесс протекает при постоянном давлении, надо пользоваться изобарным потенциалом (свободной энергией при постоянном давлении). Рассуждения, аналогичные приведенным выше, позволяют вывести выражение для константы скорости

$$k = \chi \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^*/RT} = \chi \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/Re - \Delta H^*/RT} \qquad (V, 27)$$

В этих выражениях для константы скорости химической реакции ΔU^* и ΔH^* имеют физический смысл теплот активации, а ΔS^* — энтропия активации.

Полученные выражения (V, 25) и (V, 26) показывают, что стерическому множителю можно придать вполне определенный смысл. Как будет показано ниже, величины ΔU^* и ΔH^* связаны с энергией активации, определяемой опытным путем, и, следовательно, множитель, содержащий энтропию активации ΔS^*, соответствует стерическому множителю в теории столкновений. Из уравнений (V, 25) и (V, 26) вытекает, что скорость реакции определяется не теплотой активации, а изменением свободной энергии при переходе системы в переходное состояние. Если переход в соответствующее состояние сопровождается большим увеличением энтропии, то, несмотря на большую энергию активации, реакция будет протекать с большой скоростью. И наоборот, процессы, сопровождающиеся уменьшением энтропии, несмотря на малую энергию активации, будут протекать медленно. Любой внешний фактор, уменьшающий свободную энергию активации, будет способствовать увеличению скорости химического процесса. Таким образом, термин *стерический множитель*, как видно, не соответствует физическому смыслу этой величины и поэтому его лучше назвать *энтропийным множителем.*

§ 4.* Экспериментальное значение энергии активации

В выражениях (V, 26) и (V, 27) величины ΔU^* и ΔH^* — не экспериментально определяемые энергии активации, а изменения внутренней энергии и энтальпии при переходе исходных молекул в состояние активного комплекса. Для практических расчетов целесообразно ввести в эти выражения экспериментально определяемую энергию активации. Если в качестве независимых переменных выбрать давление и температуру, то для расчета скорости реакции удобно пользоваться уравнением (V, 27).

Логарифмируя выражение (V, 22) при переменных давлении и температуре (это отмечено индексом p), получим

$$\ln k_p = \ln \chi + \ln \frac{k}{h} + \ln T + \ln K^* \qquad (V, 28)$$

Дифференцируя это выражение по температуре и принимая во внимание уравнение Аррениуса, будем иметь

$$\frac{E_p}{RT^2} = \frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_p^*}{dT} \qquad (V, 29)$$

где E_p — экспериментально определенная энергия активации. Согласно уравнению изобары химической реакции

$$\frac{d \ln K_p^*}{dT} = \frac{\Delta H^*}{RT^2} \qquad (V, 30)$$

выражение (V, 29) можно записать в виде

$$\frac{E_p}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^*}{RT^2} \qquad (V, 31)$$

Отсюда

$$E_p = RT + \Delta H^* \qquad (V, 32)$$

Так как для идеальных газов величина ΔH^* не зависит от давления, эта величина в рассмотренных уравнениях не отнесена к стандартному состоянию. Для выбранного стандартного состояния выражение (V, 27) приобретает вид

$$k_p = \chi \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^*/RT} e^{\Delta E^*/R} \qquad (V, 33)$$

Подставив значение ΔH^* из выражения (V, 32) в уравнение (V, 33), получим

$$k_p = \chi e \frac{kT}{h} e^{-E_p/RT} e^{\Delta S^*/R} \qquad (V, 34)$$

Если удельная скорость выражена в единицах объемной концентрации, то, принимая во внимание, что

$$K_p^* = K_c^* (RT)^{x-1} \qquad (V, 35)$$

(где x — число молекул, входящих в активный комплекс), удельную скорость реакции, как видно из уравнения (V, 22), можно представить

$$k = k_p (RT)^{x-1} \qquad (V, 36)$$

Для процесса, протекающего при постоянном объеме, получим [см. уравнение (V, 29)]

$$\frac{E_{\text{эксп}}}{RT^2} = \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_c^*}{dT} \qquad (V, 37)$$

откуда

$$E_{\text{эксп}} = RT + \Delta U^* = RT + \Delta H^* - p \Delta V^* \qquad (V, 38)$$

где ΔV^* — изменение объема при переходе в активное состояние.

Для реакции, протекающей в газовой фазе, при условии, что газ идеальный

$$p \Delta V^* = (1 - x) RT \qquad (V, 39)$$

Подставив это выражение в уравнение (V, 38) и учтя уравнение (V, 32), получим

$$E_{\text{эксп}} = E_p + (x - 1) RT \qquad (V, 40)$$

Подставив выражение (V, 36) и (V, 40) в уравнение (V, 34), будем иметь

$$k = \chi e^x \frac{kT}{h} e^{-E_{\text{эксп}}/RT} e^{\Delta S_p^*/R} (RT)^{x-1} \qquad (V, 41)$$

Для растворов стандартное состояние соответствует концентрации (или активности), равной единице, поэтому уравнение (V, 27) следует записать так:

$$k = \chi \frac{kT}{h} e^{\Delta S_c^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} \qquad (V, 42)$$

где указание на стандартное состояние у ΔH^* опущено, так как система считается идеальной. Вследствие того что для растворов ΔV^* практически равно нулю, выражение (V, 41) примет вид

$$k_{\text{раств}} = \chi e \frac{kT}{h} e^{-E_{\text{эксп}}/RT} e^{\Delta S_c^*/R} \qquad (V, 43)$$

§ 5. Взаимодействие двух атомов. Сравнение теории столкновений с теорией активного комплекса

Рассмотрим расчет скорости реакции взаимодействия двух атомов методом активного комплекса. Пусть m_A и m_B — массы атомов, а r_A и r_B — их эффективные радиусы. Активный комплекс в этом случае будет аналогичен двухатомной молекуле типа AB. Суммы состояний для атомов, обладающих только тремя поступательными степенями свободы, имеют вид

$$Q_A = \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} \quad \text{и} \quad Q_B = \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3} \qquad (V, 44)$$

Активный комплекс обладает формально четырьмя поступательными степенями свободы (учет одной из которых, соответствующей перемещению комплекса по координате реакции, привел к появлению множителя kT/h) и двумя вращательными степенями свободы. Сумма состояний активного комплекса имеет вид

$$Q_{AB^*} = Q_{AB^*\,(\text{поступ})} \cdot Q_{AB^*\,(\text{вращат})} = \frac{[2\pi (m_A + m_B) kT]^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \qquad (V, 45)$$

где I — момент инерции активного комплекса:

$$I = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} (r_A + r_B)^2 \qquad (V, 46)$$

где $(r_A + r_B)$ — эффективный радиус активного комплекса.

Поставив выражение (V, 46) в уравнение (V, 45), получим

$$Q_{AB^*} = \frac{[2\pi (m_A + m_B) kT]^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 m_A m_B kT}{h^2 (m_A + m_B)} (r_A + r_B)^2 \qquad (V, 47)$$

Зная статистические суммы, можно рассчитать константу скорости реакции. Пусть $\chi = 1$, а $E_0 = 0$. Тогда, подставив в выражение (V, 22) значения статистических сумм из уравнений (V, 44),

и (V,47), получим число молекул, сталкивающихся (реагирующих) в единицу времени в единице объема

$$k = (r_A + r_B)^2 \left(8\pi kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right)^{1/2} \qquad (V, 48)$$

Согласно теории столкновений число сталкивающихся молекул в единицу времени в единице объема при условии, что $n_A = n_B = 1$, равно

$$Z = \pi\sigma_{12}^2 \bar{c} \qquad (V, 49)$$

Подставив в это выражение значение $\bar{c}$ из уравнения (III, 52) и приняв во внимание, что $\sigma_{12} = r_A + r_B$, получим

$$Z = (r_A + r_B)^2 \left(8\pi^2 kT \frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right)^{1/2} \qquad (V, 50)$$

которое совпадает со значением, даваемым теорией активного комплекса [выражение (V,48)]. Таким образом, для взаимодействия двух атомов теория столкновений и теория активного комплекса дают одинаковые результаты.

Посмотрим, будут ли совпадать результаты расчетов скоростей реакции методом столкновений с результатами расчетов методов активного комплекса, если будут реагировать не атомы, а молекулы. Для этого упростим задачу, считая, что для каждого вида энергии сложной молекулы сумма состояний состоит из одинаковых множителей, по одному на каждую степень свободы. Обозначив поступательную, вращательную и колебательную суммы состояний на одну степень свободы соответственно через $Q_{\text{пост}}$, $Q_{\text{вращ}}$ и $Q_{\text{колеб}}$, для полной суммы состояний получим выражение:

$$Q = Q_{\text{пост}}^t Q_{\text{вращ}}^r Q_{\text{колеб}}^v \qquad (V, 51)$$

где t, r и v — соответствующие числа степеней свободы.

Для только что разобранной реакции между атомами суммы состояний частиц, находящихся в равновесии, равны

$$Q_A = Q_{\text{пост}}^3; \quad Q_B = Q_{\text{пост}}^3; \quad Q_{AB^*} = Q_{\text{пост}}^3 Q_{\text{вращ}}^2 \qquad (V, 52)$$

и предэкспоненциальный член в уравнении (V,22) для константы скорости реакции выразится соотношением:

$$\frac{kT}{h} \frac{Q_{AB^*}}{Q_A Q_B} = \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{вращ}}^2}{Q_{\text{пост}}^3} \qquad (V, 53)$$

Но, как было показано выше, это выражение есть число столкновений атомов A с атомами B в единицу времени в единице объема при условии, что $n_A = n_B = 1$, т. е.

$$Z = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{\text{вращ}}^2}{Q_{\text{пост}}^3} \qquad (V, 54)$$

Для нелинейных многоатомных молекул A и B, состоящих из n_A и n_B атомов, суммы состояний можно записать так:

$$Q_A = Q_{пост}^3 Q_{вращ}^3 Q_{колеб}^{3n_A-6}$$
$$Q_B = Q_{пост}^3 Q_{вращ}^3 Q_{колеб}^{3n_B-6} \qquad (V, 55)$$

а для активного комплекса, имеющего на одиу колебательную степень свободы меньше, чем молекула, состоящая из такого же количества атомов,

$$Q_{AB^*} = Q_{пост}^3 Q_{вращ}^3 Q_{колеб}^{3(n_A+n_B)-7} \qquad (V, 56)$$

Тогда предэкспоненциальный множитель в уравнении (V, 22) будет равен

$$\frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{AB^*}}{Q_A Q_B} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{колеб}^5}{Q_{пост}^3 \cdot Q_{вращ}^3} \qquad (V, 57)$$

или, принимая во внимание выражение (V, 54)

$$\frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{AB^*}}{Q_A Q_B} = Z \left(\frac{Q_{колеб}}{Q_{вращ}} \right)^5 \qquad (V, 58)$$

В общем случае взаимодействия двух нелинейных многоатомных молекул (для исходных молекул других типов получаются несколько иные выражения) теория активного комплекса дает значение скорости, отличающееся от значения, даваемого теорией столкновений [см. уравнение (V, 50)], на множитель $(Q_{колеб}/Q_{вращ})^5$, поэтому ранее введенный так называемый стерический множитель, исходя из теории активного комплекса, равен

$$P \approx \left(\frac{Q_{колеб}}{Q_{вращ}} \right)^5 \qquad (V, 59)$$

Так как сумма состояний для колебательной энергии близка к единице, а вращательная сумма состояний лежит в пределах от 10 до 10^2, то крайние значения стерического фактора согласно этому приближенному соотношению могут достигать значений от 10^{-5} до 10^{-10}. Этот множитель, поскольку он связан с энтропией, иногда называют *вероятностным фактором.*

Как видно из всего рассмотренного, если известна конфигурация реагирующих молекул и активного комплекса, метод активного комплекса позволяет рассчитать предэкспоненциальный множитель. Но в большинстве случаев строение автивного комплекса и его свойства неизвестны, и это затрудняет расчеты. Что касается вычисления энергии активации химической реакции, то это задача квантовой химии. Методы решения этой задачи также пока не позволяют получить количественные результаты. Однако, несмотря на указанные недостатки, метод активного комплекса позволяет получать качественные результаты, помогающие понять закономерности протекания химических процессов.

ГЛАВА VI

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Мономолекулярные реакции. Экспериментальные данные и задачи теории

Основные признаки, позволяющие экспериментально определить мономолекулярную реакцию в газовой фазе:

1. Кинетика реакции удовлетворяет уравнению первого порядка, и, таким образом, константа скорости не зависит от концентрации (давления).

2. Реакция строго гомогенна, и на ее течении не сказывается влияние стенок сосуда.

Этим условиям удовлетворяет термический распад ряда химических соединений.

а) Распад кислородных соединений азота и галогенов

В табл. VI, 1 приведены кинетические данные о распаде кислородных соединений азота и галогенов. Обращают на себя внимание высокие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя (последнее — для всех соединений, кроме N_2O). Первой открытой мономолекулярной реакцией была реакция распада

Таблица VI,1. **Кинетика термического распада кислородных соединений азота и галогенов**

Молекула	Интервал температур, °К	Интервал давлений, *мм рт. ст.*	Константа скорости, $сек^{-1}$
N_2O	833—1273	8,1—8000	$3 \cdot 10^{9}\ e^{-52000/RT}$
N_2O_5	273—338	$2 \cdot 10^{-4}$—70	$4{,}5 \cdot 10^{13}\ e^{-21500/RT}$
Cl_2O_7	373—393	1,5—80	$4{,}5 \cdot 10^{15}\ e^{-32900/RT}$
NO_2Cl	453—523	3—9	$5{,}8 \cdot 10^{16}\ e^{-27500/RT}$
NO_3Cl	363—403	8—200	$1{,}5 \cdot 10^{14}\ e^{-30000/RT}$
$FClO_2$	593—653	6—500	$1{,}5 \cdot 10^{13}\ e^{-44800/RT}$
$FClO_3$	738—768	5—930	$3{,}9 \cdot 10^{13}\ e^{-58400/RT}$

пятиокиси азота, которая, по-видимому, протекает по схеме

$$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_3 + O_2$$
$$N_2O_3 + N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2$$

причем скорость определяется первой стадией. Изучение этой реакции сыграло большую роль в развитии теоретических представлений. Дело в том, что константа скорости в исследованном интервале давлений (от 0,0002 до 70 *мм рт. ст.*), как оказалось, не зависит от давления только до 0,6 *мм рт. ст.*, а при более низких давлениях ее значение систематически уменьшается. В дальнейшем наличие критического давления, ниже которого реакция перестает подчиняться кинетическому закону реакции первого порядка и константа скорости начинает зависеть от давления так же, как константа скорости реакции второго порядка, было обнаружено и для многих других мономолекулярных реакций. Объяснение этого на первый взгляд парадоксального факта явилось одной из задач теории кинетики.

б) Пиролиз углеводородов

Механизм термического разложения углеводородов, в ходе которого весьма вероятна относительно высокая концентрация радикалов, как правило, цепной. Мономолекулярными оказались процессы дециклизации некоторых циклопарафинов, например распад метиленциклобутана на аллен и этилен

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2{-}C{=}CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2{=}CH_2 \\ \\ CH_2{=}C{=}CH_2 \end{array}$$

протекающий как реакция первого порядка ($k = 4{,}76 \cdot 10^{15} \times e^{-63\,300/TR}$ *сек*$^{-1}$) до давления 2 *мм рт. ст.* и переходящий в реакцию второго порядка при давлениях выше 2 *мм рт. ст.*; дециклизация пропилциклобутана

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2 \\ | \quad | \\ CH_2{-}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2{=}CH_2 \\ \\ CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \end{array}$$

($k = 3{,}4 \cdot 10^{15}\ e^{-61\,600/RT}$ *сек*$^{-1}$) и изомеризация циклопропана

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad CH_2 \end{array} \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3$$

($k = 1{,}98 \cdot 10^{15}\ e^{-65\,100/RT}$ *сек*$^{-1}$).

в) Разложение алифатических галогенопроизводных

Термический распад галогеноалкилов приводит к образованию галогеноводорода и соответствующего олефина, например:

$$CH_3{-}CHCl{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + HCl$$

Если распадается соединение с двумя атомами галогена у углеродного атома, процесс приводит к образованию ацетиленового производного:

$$CH_3—CCl_2—CH_3 \longrightarrow CH_3—C{\equiv}CH + 2HCl$$

В табл. VI, 2 приведены кинетические данные о мономолекулярном распаде галогеноуглеводородов. Энергии активации варьируют от 43 000 до 60 000 *кал/моль*. На рис. VI, 1 приведена

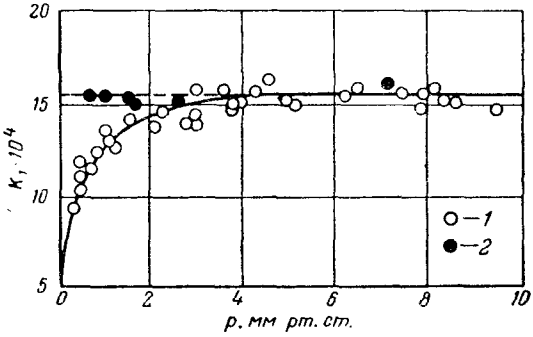


Рис. VI, 1. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции от давления (распад изопропилхлорида):
1 — C_3H_7Cl; *2* — $C_3H_7Cl + HCl$ (3 *мм рт. ст.*).

зависимость константы скорости от давления для реакции распада изопропилхлорида. Константа скорости при давлениях выше 4 *мм рт. ст.* (давление, при котором происходит переход реак-

Таблица VI,2. **Кинетика термического распада галогеноуглеводородов**

Молекула	Интервал температур, °К	Интервал давлений, *мм рт. ст.*	Давление перехода, *мм рт. ст.*	Константа скорости, $сек^{-1}$
C_2H_5Cl	723—773	0,5—220	8	$3{,}9 \cdot 10^{14}\ e^{-60800/RT}$
CH_3CHCl_2	641—723	0,5—410	20	$4{,}5 \cdot 10^{11}\ e^{-48300/RT}$
$CH_3CHClCH_3$	673—683	0,1—440	4	$10^{14}\ e^{-50600/RT}$
$CH_3CCl_2CH_3$	603—690	8—50	—	$7{,}9 \cdot 10^{11}\ e^{-43900/RT}$
$CH_3CH_2CHCl_2$	603—700	17—61	—	$5{,}8 \cdot 10^{12}\ e^{-51200/RT}$
$CH_3CHClCH_2CH_3$	603—663	—	—	$4{,}1 \cdot 10^{13}\ e^{-49500/RT}$
$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	664—731	80—200	—	$10^{14}\ e^{-57000/RT}$
C_2H_5Br	583—749	80—300	—	$3{,}8 \cdot 10^{12}\ e^{-46400/RT}$
$CH_2{=}CHCH_2Br$	320—380	—	300	$2{,}1 \cdot 10^{12}\ e^{-45400/RT}$

ции первого порядка в реакцию второго порядка — *давление перехода*) остается постоянной, а при давлениях ниже давления перехода она систематически уменьшается. Добавление хлористого водорода при давлениях, больших давления перехода, независимо от концентрации добавки, не влияет на константу скорости, как и должно быть, если исходить из формально-кинетических соображений. Картина меняется при переходе к давлениям ниже давления перехода: добавка хлористого водорода в этом случае возвращает константу к ее первоначальному значению, соответствующему мономолекулярному процессу. Этот факт типичен и находит теоретическое объяснение.

г) Распад органических кислородных соединений

В табл. VI, 3 приведены кинетические данные о распаде простых и сложных эфиров, проходящем как мономолекулярная реакция.

Таблица VI,3. **Кинетика термического распада простых и сложных эфиров**

Молекула	Интервал температур, °К	Интервал давлений, *мм рт. ст.*	Давление перехода, *мм рт. ст.*	Константа скорости $сек^{-1}$
CH_3OCH_3	695—825	3—400	350	$1{,}9 \cdot 10^{13}\ e^{-57200/RT}$
$CH_3OC_2H_5$	659—733	2,6—54	—	$1{,}2 \cdot 10^{12}\ e^{-46000/RT}$
$CH_3OC_3H_7$	673—723	22—336	100	$8{,}4 \cdot 10^{12}\ e^{-49000/RT}$
$C_2H_5OC_2H_5$	699—861	2,5—200	150	$3{,}1 \cdot 10^{11}\ e^{-51800/RT}$
$CH_3COOC_2H_5$	778—875	15—20	—	$3{,}9 \cdot 10^{12}\ e^{-48000/RT}$
$C_2H_5COOC_2H_5$	778—875	15—20	—	$5{,}2 \cdot 10^{12}\ e^{-48500/RT}$
$CHOOC(CH_3)_3$	503—573	—	—	$1{,}3 \cdot 10^{11}\ e^{-35600/RT}$

Распад некоторых других органических кислородных соединений также удовлетворяет условиям протекания мономолекулярных реакций. Таков распад этилового ($k = 10^{10}\ e^{-46\,200/RT}\ сек^{-1}$), пропилового ($k = 7{,}9 \cdot 10^{10}\ e^{-49\,950/RT}\ сек^{-1}$) и изопропилового ($k = 2{,}5 \cdot 10^{8}\ e^{-34\,000/RT}\ сек^{-1}$) спиртов при температуре выше 800 °К, распад триоксана $(CH_2O)_3$ ($k = 5{,}3 \cdot 10^{12}\ e^{-48\,500/RT}\ сек^{-1}$), а также распад окиси этилена ($k = 8{,}4 \cdot 10^{12}\ e^{-50\,900/RT}\ сек^{-1}$), протекающий при 651—788 °К и переходящий в реакцию второго порядка при 285 *мм рт. ст.* Однако встречаются и теоретически интересные осложнения. Например, при распаде уксусного альдегида

$$CH_3CHO \longrightarrow CHO\cdot + CH_3\cdot$$

получаются радикалы $CH_3\cdot$ и $CHO\cdot$. При достаточно высоких давлениях они быстро рекомбинируют и не оказывают существен-

ного влияния на протекающий процесс. Но при низких давлениях время жизни их возрастает и возникает возможность развития цепных процессов. На практике это выражается в том, что с уменьшением давления ниже определенного предела константа скорости начинает расти. Цепной процесс может быть подавлен путем добавления газов, взаимодействующих с радикалами. Особенно характерно действие окиси азота NO, в молекуле которой

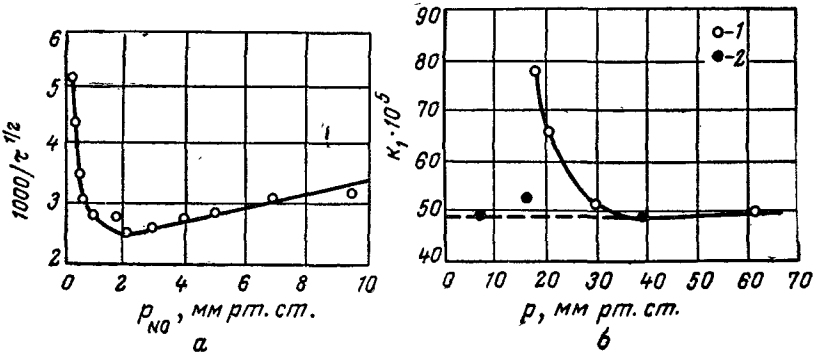


Рис. VI, 2. Влияние добавок на константу скорости мономолекулярной реакции:
а — распад CH_3CHO; *б* — распад 1,1-дихлорпропана: *1* — $CH_3CH_2CHCl_2$; *2* — $CH_3CH_2CHCl_2$ + *изо*-C_4H_8 (10 *мм рт. ст.*).

имеется один неспаренный электрон. При столкновении со свободным радикалом молекула NO легко присоединяется к нему, обрывая цепь. Поэтому константа скорости изменяется с увеличением давления добавленной NO (рис. VI, 2, *а*) и приходит в соответствие со значением, характерным для данной мономолекулярной реакции.

Аналогичное явление обнаружено при распаде пропионового альдегида и многих других соединений; например, на распад 1,1-дихлорпропана аналогично действует добавка изобутилена (см. рис. VI, 2, *б*).

д) Распад органических азотсодержащих соединений

В табл. VI, 4 приведены кинетические данные о термическом распаде азосоединений:

$$CH_3—N=N—C_3H_7 \longrightarrow N_2 + CH_3\bullet + C_3H_7\bullet$$

Получающиеся при распаде одной и той же молекулы два радикала с большой вероятностью рекомбинируют одновременно с элементарным актом распада:

$$CH_3\bullet + C_3H_7\bullet \longrightarrow C_4H_{10}$$

Благодаря этому даже при самых низких (до 10^{-2} *мм рт. ст.*) изученных давлениях реакция не осложняется цепными процессами, а добавление газов (CO, NO и др.), уничтожающих радикалы, не влияет на течение процесса.

Таблица VI,4. **Кинетика термического распада азосоединений**

Молекула	Интервал температур, °K	Интервал давлений, *мм рт. ст.*	Давление перехода, *мм рт. ст.*	Константа скорости, $сек^{-1}$
$CH_3N{=}NCH_3$	551—603	0,026—70	40	$1{,}1 \cdot 10^{16}\ e^{-50000/RT}$
$CH_3N{=}NC_3H_7$	523—605	0,0058—130	25	$2{,}8 \cdot 10^{15}\ e^{-46000/RT}$
$C_3H_7N{=}NC_3H_7$	523—563	0,025—5	0,25	$5{,}6 \cdot 10^{13}\ e^{-40000/RT}$
$(CH_3)_3CN{=}NC(CH_3)_3$	453—493	—	—	$2{,}2 \cdot 10^{16}\ e^{-42800/RT}$

Мономолекулярный распад характерен также и для аминов, например для этиламина ($k = 2{,}9 \times 10^9\ e^{-42\,500/RT}\ сек^{-1}$) и вторичного пропиламина ($k = 6{,}1 \times 10^{14}\ e^{-67\,100/RT}\ сек^{-1}$). По уравнению мономолекулярной реакции распадаются диметилнитрамин $CH_3N(NO_2)CH_3$, диметилгидразин $H_2N{-}N(CH_3)_2$ и ацетальдоксим $CH_3CH{=}NOH$, а также алифатические нитросоединения; кинетические данные об этих реакциях приведены в табл. VI, 5.

Таблица VI,5. **Кинетика термического распада нитросоединений**

Молекула	Интервал температур, °K	Константа скорости, $сек^{-1}$
CH_3NO_2	693—753	$2{,}7 \cdot 10^{13}\ e^{-50000/RT}$
$C_2H_5NO_2$	593—713	$6{,}8 \cdot 10^{10}\ e^{-39700/RT}$
	733	$3{,}6 \cdot 10^{17}\ e^{-60600/RT}$
$(CH_3)_2CHNO_2$	523—610	$1{,}1 \cdot 10^{11}\ e^{-39300/RT}$
$(CH_3)_2C(NO_2)_2$	447—483	$3{,}2 \cdot 10^{18}\ e^{-50500/RT}$

Интересное явление обнаружено при распаде нитроэтана: при температурах выше 730 °K в 1,5 раза возрастает энергия активации и в 10^7 раз увеличивается предэкспоненциальный множитель. Этому соответствует изменение механизма реакции: начиная с 730 °K реакция протекает с разрывом связи C—N. Аналогичный факт был недавно обнаружен при изучении пиролиза гексафторацетона. В интервале температур 823 ÷ 843 °K протекает реакция

$$CF_3COCF_3 \longrightarrow C_2F_6 + CO$$

($k = 4 \cdot 10^9\ e^{-50\,900/RT}\ сек^{-1}$), а с повышением температуры (843÷923 °K) изменяется направление процесса и идет реакция

$$CF_3COCF_3 \longrightarrow CF_3COF + \frac{1}{2} C_2F_4$$

Соответственно изменяется значение константы скорости ($k = 4 \cdot 10^{16}\ e^{-79\,100/RT}\ сек^{-1}$). Последние два примера ($C_2H_5NO_2$ и CF_3COCF_3) иллюстрируют достаточно общую закономерность в химической кинетике, установленную экспериментально: с повышением температуры преобладает процесс с более высокой энергией активации.

е) Распад тетраалкилов элементов IV группы

Кинетические данные об этих реакциях представлены в табл. VI, 6. Для распада тетраалкилов, протекающего по схеме

$$Si(CH_3)_4 \longrightarrow Si + 4CH_3\cdot$$

особенно характерны чрезвычайно большие энергии активации и высокие значения предэкспоненциальных множителей. Получающиеся в результате элементарных актов свободные радикалы быстро рекомбинируют и, так же как при распаде азосоединений, цепные механизмы оказываются несущественными, а добавление NO и CO не влияет на ход процесса.

Таблица VI,6. **Кинетика термического распада тетраалкилов элементов IV группы**

Молекула	Интервал температур, °K	Интервал давлений, *мм рт. ст.*	Давление перехода, *мм рт. ст.*	Константа скорости, $сек^{-1}$
$Si(CH_3)_4$	733—933	4,4—584	10	$1{,}6 \cdot 10^{15}\ e^{-78000/RT}$
$Ge(C_2H_5)_4$	692—715	1,7—465	8	$1{,}9 \cdot 10^{14}\ e^{-51000/RT}$
$Sn(CH_3)_4$	713—766	0,1—170	80	$8{,}1 \cdot 10^{21}\ e^{-82000/RT}$

Из краткого рассмотрения основных фактов, обнаруженных экспериментально при изучении мономолекулярных реакций, прежде всего следует, что мономолекулярный механизм оказывается значительно более распространенным, чем бимолекулярный, если ограничиться рассмотрением кинетических свойств валентно-насыщенных молекул. Очевидно, что мономолекулярное превращение претерпевают, как правило, молекулы достаточно сложного строения. Следует отметить, что энергия активации и предэкспоненциальные множители при этом весьма велики по

сравнению со значениями соответствующих величин для других классов химических процессов. Имеющиеся исключения, например распад N_2O, не меняют общей картины.

§ 2. Бимолекулярный механизм активации мономолекулярной реакции

Существование мономолекулярных реакций и особенности их протекания ставят перед теорией химической кинетики ряд важных вопросов:

1. Каков механизм активации молекул при мономолекулярном превращении?

Процесс активации путем соударений является процессом в основном бимолекулярным, и скорость любой реакции, активируемой за счет соударений, казалось бы, должна быть прямо пропорциональна квадрату давления (или концентрации). Между тем скорость мономолекулярной реакции пропорциональна первой степени давления (или концентрации). Следовательно, активация при мономолекулярных превращениях осуществляется не в результате соударений, а за счет какого-то другого процесса. Поэтому первые попытки теоретически объяснить мономолекулярные реакции сводились к поискам механизма активации (без учета молекулярных столкновений в реагирующей системе). Было, например, сделано предположение, что активация происходит вследствие поглощения инфракрасного излучения, т. е. является фотохимическим процессом (Перрен). Существовало мнение, что необходимая для активации энергия передается возбужденными продуктами реакции и что протекание мономолекулярных реакций объясняется наличием в системе энергетических цепей (Христиансен и Крамерс). Эксперимент не подтвердил этих предположений, и высказывалась даже серьезно мысль о том, что в случае мономолекулярных реакций не выполняется первый закон термодинамики (Томсон).

2. В чем причина перехода кинетики первого порядка в кинетику второго порядка при низких давлениях?

3. Каков механизм действия добавок, возвращающий реакцию к мономолекулярной при низких давлениях?

4. Чем объяснить чрезвычайно большие для некоторых реакций (вплоть до 10^{21}) значения предэкспоненциальных множителей?

В 1922 г. Линденман предложил схему, позволяющую понять механизм мономолекулярных реакций, исходя из представлений о столкновении молекул. Чтобы произошел мономолекулярный процесс распада молекулы A, необходимо, чтобы она обладала колебательной энергией, достаточной для разрыва связей. Эту энергию молекула может накопить в результате соударений, т. е. процесс активации молекулы можно записать в виде

$$A + A \xrightarrow{k_1} A^* + A$$

где A^* — возбужденная молекула.

Одновременно с процессом активации в результате столкновений происходит и дезактивация:

$$A^* + A \xrightarrow{k_2} A + A$$

В результате этих процессов концентрация активных молекул [A*] поддерживается постоянной, соответствующей максвелл-больцмановскому распределению. Когда реакция не протекает, доля активных молекул не зависит от давления (концентрации), а число их прямо пропорционально давлению (концентрации), поскольку с изменением давления пропорционально изменяются и скорости активации и дезактивации. При наличии химической реакции концентрация активных частиц будет убывать и вследствие их распада:

$$A^* \xrightarrow{k_3} \text{Продукты реакции}$$

При установившемся процессе постоянство концентрации активных молекул будет определяться условием:

скорость активации = скорость дезактивации + скорость реакции, т. е.

$$k_1 [A]^2 = k_2 [A] [A^*] + k_3 [A^*] \qquad (VI, 1)$$

Откуда

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \qquad (VI, 2)$$

а скорость реакции

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3 [A^*] = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \qquad (VI, 3)$$

Активные молекулы A^* имеют определенное среднее время жизни $\tau_A{}^*$, обусловленное вероятностью превращения A^* в конечные продукты. В зависимости от соотношения между $\tau_A{}^*$ и временем между столкновениями $\tau_{ст}$ уравнение (VI, 3) можно представить в двух предельных формах. При высоких давлениях столкновения настолько часты ($\tau_{ст} \ll \tau_A{}^*$), что почти все молекулы A^* дезактивируются, не успевая прореагировать, т. е.

$$k_2 [A] \gg k_3$$

и

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] = k_\infty [A] \qquad (VI, 4)$$

Таким образом, этот процесс кинетически является реакцией первого порядка.

С понижением давления время между столкновениями возрастает и может превысить время жизни активной молекулы ($\tau_{ст} \gg \tau_A{}^*$). Тогда большинство молекул, не успевая дезактивироваться, претерпят превращение, т. е.

$$k_3 \gg k_2 [A]$$

и

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 [A]^2 \qquad (VI, 5)$$

Кинетически это соответствует реакции второго порядка.

Таким образом, теоретическая схема Линдемана дает следующие ответы на вопросы, поставленные перед теорией мономолекулярных реакций.

1. Активация и для мономолекулярных реакций является результатом соударений, т. е. является бимолекулярным процессом. Благодаря тому что с усложнением строения молекулы время жизни активного комплекса за счет перераспределения энергии столкновения по внутренним степеням свободы молекулы возрастает, скорость реакции оказывается пропорциональной не числу столкновений, а доле активных молекул в реагирующей системе, которая, в свою очередь, прямо пропорциональна общему числу реагирующих молекул. Поэтому выполняется кинетический закон первого порядка.

2. Согласно схеме Линдемана принципиальной разницы между мономолекулярным и бимолекулярным механизмами реакций нет. Все различие между ними состоит в соотношении между временем жизни активного комплекса и промежутком времени между столкновениями. Для двухатомных и трехатомных молекул (например, I_2, NOCl, NO_2), у которых вся энергия, полученная при столкновении, сосредоточивается на одной — двух связях, время жизни активного комплекса мало и распад осуществляется еще до того, как молекула успевает дезактивироваться в результате столкновения. Поэтому реагируют все активированные столкновениями молекулы и выполняется кинетическое уравнение второго порядка. Однако и здесь, по крайней мере теоретически, при резком увеличении давления возможен переход к кинетике реакции первого порядка. Для сложных молекул переход к кинетике второго порядка оказывается возможным лишь при возрастании времени между столкновениями до величин, значительно больших, чем время жизни активного комплекса (см. § 9, гл. III), что и осуществляется при понижении давления до величины, характерной для каждой данной молекулярной системы.

Схема Линдемана не только позволяет объяснить переход кинетики первого порядка в кинетику второго порядка с изменением давления, но и дает аналитическую зависимость константы скорости от давления. Скорость мономолекулярной реакции, определяемая из опыта, равна

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \qquad (VI, 6)$$

где k — константа скорости реакции, определенная опытным путем.

Сравнивая уравнения (VI, 6) и (VI, 3), получим

$$k = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2 [A] + k_3} \qquad (VI, 7)$$

или

$$\frac{1}{k} = \frac{k_2}{k_1 k_3} - \frac{1}{k_1 [A]} \qquad (VI, 8)$$

Подставив в уравнение (VI, 8) выражение $[A] = p_A/RT$ и обозначив $k_2/k_1k_3 = 1/k_\infty$, получим экспериментальную зависимость константы скорости от давления

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{\text{const}}{p_A} \qquad \text{(VI, 9)}$$

Согласно уравнению (VI, 9) в координатах $1/k - 1/p_A$ должна получиться линейная зависимость, позволяющая вычислить предельную константу k_∞ при больших (формально при $p \to \infty$) давлениях.

В одних случаях, например при разложении диметилового эфира при 777 °К ($1/k = 1170 + 1{,}66 \cdot 10^{-5}\ p$, $k_\infty = 8{,}56 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$) → эта закономерность выполняется хорошо (рис. VI, 3*а*). В других,

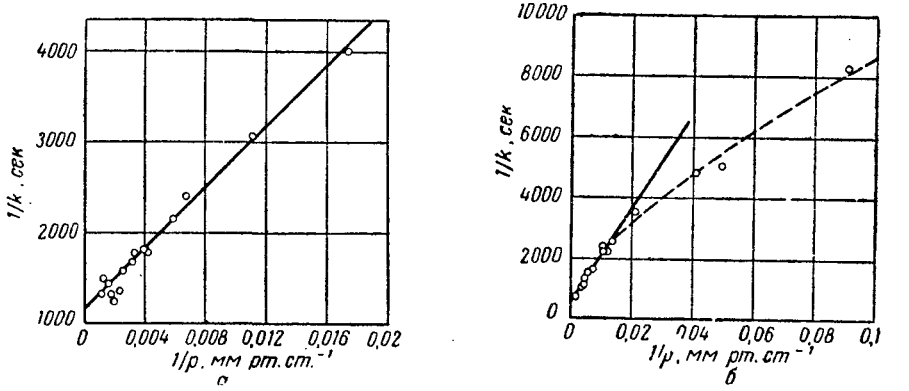


Рис. VI, 3. Зависимость константы скорости мономолекулярной реакции от давления:

а — разложение диметилового эфира; *б* — разложение хлористого нитрила.

например при разложении хлористого нитрила при 413 °К ($1/k = 500 + 1{,}59 \cdot 10^{-5}\ 1/p$; $k_\infty = 2 \cdot 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$), от нее наблюдаются отклонения (рис. VI, 3,*б*).

3. Действие добавок, возвращающих реакцию к мономолекулярной, с помощью схемы Линдемана объясняется тем, что молекулы добавленного вещества, сталкиваясь с возбужденными молекулами реагирующего вещества, дезактивируют последние, возвращая их в исходное нереакционноспособное состояние, а сталкиваясь с невозбужденными молекулами, они их, наоборот, активируют. Интересно, что молекулы добавляемых газов увеличивают скорость мономолекулярной реакции до величины, характерной для высокого давления, но не дают возможности превысить эту величину. Следовательно, роль их неспецифична и заключается лишь в поддержании равновесной, по максвелл-больцмановскому распределению, концентрации активных молекул реагирую-

щего вещества. Доля участия молекулы в переносе энергии при мономолекулярном распаде зависит от ее химической природы и, в общем, возрастает с ростом молекулярного веса и числа атомов в молекуле. Ниже приведена относительная эффективность ($\eta_{эф}$) действия добавок разных газов на мономолекулярную реакцию *

$$NO_2Cl \longrightarrow NO_2 + \frac{1}{2}Cl_2$$

при 3—9 *мм рт. ст.*, т. е. в условиях, при которых процесс подчиняется уравнению реакции второго порядка:

Газ	He	Ne	O_2	Xe	CO_2	SiF_4	HCl	CCl_2F_2	NO_2
Относительная эффективность переноса энергии	1	2,2	2,3	3,0	3,2	3,4	4,1	4,7	9,2

Обращает на себя внимание большая эффективность действия молекулы NO_2, являющейся продуктом реакции.

§ 3. Участие внутренних степеней свободы в активации молекулы. Теории Хиншелвуда, Касселя и Слетера

Из схемы Линдемана вытекает, что активация молекул является бимолекулярным процессом, скорость которого описывается уравнением

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k[A]^2 = 2\sigma^2_{эф} N [A]^2 \left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2} e^{-E/RT} \qquad (VI, 10)$$

и, следовательно, скорость мономолекулярной реакции, описываемая уравнением (VI, 6), может быть или меньше, или равна скорости активации. Проверим это утверждение опытными данными, взяв для примера разложение хлорэтана (см. табл. VI, 2). В условиях проведения опыта при 100 *мм рт. ст.* и 750 °K в 1 *см*^{3} содержится

$$\frac{100 \cdot 273{,}2}{2{,}24 \cdot 10^4 \cdot 760 \cdot 750} = 2{,}15 \cdot 10^{-6} \text{ моль } C_2H_5Cl$$

Для эффективного диаметра молекулы хлорэтана при 750 °K из данных табл. IV, 1 по формуле (IV, 2) получаем

$$\sigma^2_{эф} = (4{,}98)^2 \cdot 10^{-16}\left(1 + \frac{366}{750}\right) = 2{,}72 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$$

* Распад NOCl является бимолекулярной реакцией, а распад NO_2Cl и тем более NO_3Cl — мономолекулярной. Эти реакции являются хорошей иллюстрацией зависимости мономолекулярного механизма от сложности структуры молекулы.

Подсчитаем, исходя из полученных данных, предельную скорость мономолекулярной реакции по уравнению (VI, 10):

$$-\frac{d[C_2H_5Cl]}{dt} = k[C_2H_5Cl]^2 =$$

$$= (2{,}15 \cdot 10^{-6})^2 \, 2 \cdot 2{,}72 \cdot 10^{-15} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \sqrt{\frac{3{,}14 \cdot 8{,}314 \cdot 10^7 \cdot 750}{68{,}4}} \, e^{-\frac{60\,800}{1{,}987 \cdot 750}} =$$

$$= 8{,}07 \cdot 10^4 e^{-40{,}8} = 1{,}54 \cdot 10^{-15} \text{ моль/сек}$$

Поскольку экспериментальная константа известна, по уравнению (VI, 6) можно вычислить скорость реакции:

$$-\frac{d[C_2H_5Cl]}{dt} = k[C_2H_5Cl] = 3{,}9 \cdot 10^{14} \cdot 2{,}15 \cdot 10^{-6} e^{-\frac{60{,}800}{1{,}987 \cdot 7501}} =$$

$$= 1{,}59 \cdot 10^{-9} \text{ моль/сек}$$

Сравнивая расчетную и опытную величины, получим

$$\frac{\text{Опытная скорость}}{\text{Предельная скорость}} = \frac{1{,}59 \cdot 10^{-9}}{1{,}54 \cdot 10^{-15}} \approx 10^6 \text{ раз}$$

т. е. экспериментальные данные превышают теоретические в 10^6 раз.

Здесь выясняется обстоятельство, ни в коем случае не компрометирующее схему Линдемана, но требующее весьма существенного уточнения в молекулярно-кинетической теории бимолекулярных реакций. Формула (IV, 4), применение которой к сравнительно несложным молекулам, претерпевающим бимолекулярный распад, было оправданным, оказывается неприменимой к бимолекулярному распаду сложных молекул. Эта формула выведена в предположении, что вся энергия сталкивающихся молекул является кинетической энергией их поступательного движения; другими словами, вывод сделан при учете двух степеней свободы, т. е. без учета внутренних степеней свободы. Поскольку все атомы в многоатомной молекуле находятся в состоянии колебательного движения, в химической кинетике оказалась весьма полезной модель молекулы как совокупность некоторого числа независимых осцилляторов *. Если энергия может распределяться между s осцилляторами многоатомной молекулы, то число молекул, обладающих на всех внутренних степенях свободы энергией, равной

* Для n-атомной нелинейной молекулы число колебательных степеней свободы равно $2n - 6$, из них $n - 5$ деформационных и $n - 1$ валентных. Если ограничиться рассмотрением только валентных колебаний, предельное число которых $s = n - 1$, то, поскольку (как будет показано ниже) обычно для расчета приходится пользоваться так называемым числом эффективных осцилляторов, $s_{эф} \geqslant n - 1$.

или большей энергии активации E, равно (см. гл. III, § 3 *ж*)

$$N_a = N\frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!}e^{-E/RT} \qquad \text{(VI, 11)}$$

Если это учесть, то и число столкновений между молекулами, энергия которых равна или больше E, должно описываться формулой (VI, 11). Следовательно, скорость бимолекулярной активации равна

$$\frac{d[A^*]}{dt} = [A]^2 2\sigma_{эф}^2 N\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2}\frac{(E/RT)^{s-1}}{(s-1)!}e^{-E/RT} \qquad \text{(VI, 12)}$$

Легко видеть, что для двухатомных молекул ($s = 1$) формула (VI, 12) переходит в обычное уравнение Аррениуса. Проведем проверку уравнения (VI, 12) по опытным данным для рассмотренного уже случая разложения хлорэтана. Хлорэтан — восьмиатомная нелинейная молекула, и предельное число независимых осцилляторов согласно принятой модели равно 7. Тогда по уравнению (VI, 12) получаем

$$-\frac{d[C_2H_5Cl]}{dt} = 8{,}07\cdot 10^4\frac{(40{,}8)^6}{6!}e^{-40{,}8} = 9{,}89\cdot 10^{-9}\ моль/сек$$

Этот результат, особенно в сравнении с расчетом по уравнению (VI, 10), вполне удовлетворителен. Совпадение с опытными данными можно значительно улучшить путем подбора числа независимых осцилляторов. Так, в рассматриваемом случае для $s = 6$ получим $-\frac{d[C_2H_5Cl]}{dt} = 5{,}82\cdot 10^{-9}$ *моль/сек*, а если принять $s = 5$, то $-\frac{d[C_2H_5Cl]}{dt} = 1{,}79\cdot 10^{-9}$ *моль/сек*, т. е. получается уже полное совпадение с опытом. Подобный, несколько произвольный, выбор числа независимых осцилляторов можно обосновать тем, что при данной температуре не все степени свободы принимают участие в активации. Число осцилляторов, дающее хорошее совпадение с опытом, называют *эффективным числом осцилляторов*.

Проведенное рассмотрение показывает, что изучение мономолекулярных реакций привело, с одной стороны, к обобщению би- и мономолекулярных процессов и единому взгляду на них, с другой — к значительному углублению кинетической теории элементарного бимолекулярного акта. Дальнейшее развитие теории (Хиншелвуд, Кассель, Слетер) идет по пути уточнения молекулярной модели и ее связи с кинетическими свойствами.

Теория Хиншелвуда. Хиншелвуд первый обратил внимание на связь между внутренней структурой молекулы и ее кинетическими свойствами и рассчитал предельную скорость мономолекулярной реакции по формулам, аналогичным уравнению (VI, 12). Для теории Хиншелвуда характерно отсутствие каких-либо ограничений на переход энергии от одного осциллятора к другому. При конкретных расчетах, как было показано выше, остается неопределенным выбор числа эффективных осцилляторов.

Теория Касселя. Кассель предложил модель молекулы как совокупность s осцилляторов, обладающих одинаковой частотой колебаний ν. Число осцилляторов s для n-атомной молекулы равно $3n-6$. Осцилляторы квантованы и могут отдавать друг другу или воспринимать друг от друга энергию, только кратную $h\nu$. Способной к мономолекулярному распаду считается только такая молекула, на определенной колебательной степени свободы которой сосредоточено m квантов, т. е. энергия, равная $mh\nu$. Вероятность распада активной молекулы принимается пропорциональной вероятности определенной концентрации квантов на одном из осцилляторов:

$$\begin{bmatrix}\text{Вероятность}\\ \text{распада}\end{bmatrix} = A \begin{bmatrix}\text{Вероятность концентрирования } m\\ \text{квантов на одном осцилляторе}\end{bmatrix}$$

где A — множитель пропорциональности.

В итоге предельная константа скорости оказывается равной

$$k_\infty = Ae^{-E/RT} \qquad \text{(VI, 13)}$$

где $E = mh\nu$, а в общем случае для константы скорости получается выражение

$$k = k_\infty \left(1 - e^{-h\nu/kT}\right)^s \cdot \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\dfrac{(p+s-1)!}{p!\,(s-1)!}\, e^{-ph\nu/kT}}{1 + \dfrac{A}{Z_0 n_A} \dfrac{(p+m)!\,(p+s-1)!}{p!\,(p+m+s-1)!}} \qquad \text{(VI 14)}$$

где s — число осцилляторов, равное числу колебательных степеней свободы молекулы; p — разность между общим числом квантов, которыми обладают все s осцилляторов, и количеством квантов m, сосредоточивающихся на одном осцилляторе.

Таким образом, суммирование фактически начинается с состояния, когда m квантов уже сосредоточены, и далее по возрастающему их числу. Следовательно, по теории Касселя скорость зависит от того избытка энергии по сравнению с энергией активации, которым обладают реагирующие молекулы.

Легко видеть, что, пренебрегая при малых давлениях единицей, а при больших — вторым слагаемым в знаменателе уравнения (VI, 14), получим предельные кинетические законы второго и первого порядка соответственно. Уравнение (VI, 14) дает также возможность более точно выразить зависимость константы скорости реакции от температуры и давления по сравнению с уравнением (VI, 9). Совпадения с опытом, как это показал сам автор теории на примере расчета данных для большого числа реакций, можно добиться путем подбора (с бо́льшим или меньшим физическим обоснованием) значения m. Таким образом, и в теории Касселя допускается не всегда физически обоснованный подбор чисел. Кроме того, остается теоретически не уточненной константа A.

Теория Слетера. В теории Слетера исходная модель молекулы представляет собой механическую систему, состоящую из связанных между собой частиц, совершающих гармонические колебания вокруг некоторого положения равновесия. Частоты колебания частиц различны, но обмен энергиями между ними невозможен без внешнего воздействия. Изменение суммарной энергии молекулы и перераспределение энергии между отдельными колеблющимися частицами происходит только при столкновении. Активной, способной к мономолекулярному распаду, становится такая молекула, в которой на вполне определенном осцилляторе сосредоточивается некоторая критическая энергия ε. Далее необходимо, чтобы мономолекулярное превращение произошло до очередного столкновения, в результате которого может произойти дезактивирующее перераспределение колебательной энергии. Для предельной константы скорости мономолекулярной реакции Слетер получил уравнение

$$k_\infty = \nu e^{-E/RT} \qquad \text{(VI, 15)}$$

где ν — средняя квадратичная частота всех собственных колебаний молекулы, а

$$E = n_A \sum_i \varepsilon_i \qquad \text{(VI, 16)}$$

где $\sum_i \varepsilon_i$ — сумма энергии всех колебаний в активированной молекуле.

Отметим, что уравнение (VI, 15) по форме совпадает с аналогичным уравнением (VI, 13) в теории Касселя.

Если сравнить результаты применения теорий Касселя и Слетера к конкретным случаям, то оказывается, что для некоторых молекул более применима первая из них (например, распад N_2O, H_2O_2, C_2H_4), для других (например, распад N_2O_5, O_3, C_2H_5Cl) — вторая. Сравнение же молекулярных моделей показывает, что в теории Касселя молекула в реакционноспособном состоянии должна лишь обладать определенной энергией, а в теории Слетера — кроме этого иметь заданную конфигурацию. Отсюда следуют границы применимости обеих теорий. В условиях соблюдения распределения Максвелла — Больцмана (при достаточно высоких давлениях) число активных молекул велико, и скорость будет лимитироваться переходом их в конфигурационно-реакционноспособную форму, т. е. применима теория Слетера. При низких давлениях, когда промежуток времени между столкновениями достаточно велик, лимитирующим оказывается само число активных молекул, и становится справедливой теория Касселя.

§ 4. Мономолекулярные реакции и теория метода активного комплекса

В мономолекулярной реакции переход молекулы в активное состояние схематически можно представить так:

$$A + A \longrightarrow A^* + A$$

а основное уравнение теории активного комплекса запишется в виде

$$k = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{A^*}}{Q_A} e^{-E_0/RT} \qquad \text{(VI, 17)}$$

В данном случае активный комплекс по своему строению весьма близок к исходной молекуле: массы их равны и поступательные суммы состояний идентичны; возможное увеличение геометрических размеров вследствие разрыхления связей не настолько велико, чтобы пренебрежение разницей вращательных сумм состояний могло существенно отразиться на числовых результатах; те же соображения справедливы и для чисел симметрии. Со статистической точки зрения различны лишь колебательные суммы состояний, причем в исходной n-атомной (нелинейной) молекуле колебательная сумма состояний состоит из $3n - 6$ множителей, а в активном комплексе — из $3n - 7$ множителей. Учитывая сказанное выше, уравнение (VI, 17) можно записать так:

$$k = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{\prod_{i=1}^{3n-6} \left(1 - e^{-h\nu_i/kT}\right)}{\prod_{i=1}^{3n-7} \left(1 - e^{-h\nu_i^*/kT}\right)} e^{-E_0/RT} \qquad \text{(VI, 18)}$$

Практическое использование уравнения (VI, 18) затруднено тем, что в большинстве случаев неизвестны частоты колебаний в активном комплексе. Чтобы преодолеть это затруднение, делают еще одно предположение. Считают, что значения частот колебаний в исходной молекуле и в активном комплексе близки. Тогда из уравнения (VI, 18) получают практически применимое выражение для константы скорости

$$k = \chi \frac{kT}{h}\left(1 - e^{-h\nu/kT}\right) e^{-E_0/RT} \qquad \text{(VI, 19)}$$

где ν формально соответствует частоте колебаний в исходной молекуле, отсутствующей в активном комплексе.

Проверим, соответствуют ли результаты, полученные по уравнению (VI, 19), опытным данным. Рассмотрим, например, распад диметилового эфира:

$$CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

Первичным элементарным актом является, по-видимому, распад по связи С—О, частота колебания которой $\nu = 940\ см^{-1}$. Пусть температура равна 750 °К (среднее значение в интервале 695÷825 °К). Тогда для отдельных множителей в предэкспоненте уравнения (VI, 19) получим

$$\frac{kT}{h} = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-16}\ (эрг/град)\ 750\ (град)}{6{,}62 \cdot 10^{-27}\ (эрг \cdot сек)} = 1{,}57 \cdot 10^{13}\ сек^{-1}$$

$$\nu = c\omega = 2{,}99 \cdot 10^{10}\ (см/сек)\ 940\ (см^{-1}) = 2{,}81 \cdot 10^{13}\ сек^{-1}$$

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{2{,}81 \cdot 10^{13}}{1{,}57 \cdot 10^{13}} = 1{,}79;\ e^{-1{,}79} = 0{,}167$$

$$\frac{kT}{h}\left(1 - e^{-h\nu/kT}\right) = 1{,}57 \cdot 10^{13} \cdot 0{,}833 = 1{,}31 \cdot 10^{13}\ сек^{-1}$$

Опытное значение предэкспоненты (см. табл. VI, 3) равно $1{,}9 \cdot 10^{13}\ сек^{-1}$. Поскольку активация в мономолекулярных реакциях является процессом накопления колебательной энергии на внутренних степенях свободы молекулы и не сопровождается переходом на возбужденный электронный уровень, т. е. является процессом существенно адиабатным, трансмиссионный коэффициент близок к единице, и полученные расчетные и опытные значения предэкспоненты сопоставимы. Как видно, совпадение получено вполне удовлетворительное.

Чтобы оценить возможные изменения значения предэкспоненциального множителя (метод активного комплекса) применительно к мономолекулярным реакциям, рассмотрим два крайних случая:

$$h\nu \gg kT \quad \text{и} \quad h\nu \ll kT$$

Если $h\nu \gg kT$, то $1 - e^{-h\nu/kT} \approx 1$, и из уравнения (VI, 19)

$$k = \chi \frac{kT}{h} e^{-E_0/RT} \qquad \text{(VI, 20)}$$

т. е. значение предэкспоненциального множителя совпадает с величиной kT/h или, как было показано выше, при обычных для проведения мономолекулярных реакций температурах, имеет величину порядка 10^{13} *сек*$^{-1}$.

Если $h\nu \ll kT$, то, ограничившись вторым членом разложения экспоненты в ряд, получим:

$$1 - e^{-h\nu/kT} \approx \frac{h\nu}{kT} \qquad \text{(VI, 21)}$$

а уравнение (VI, 19) в этом случае превратится в приближенное равенство

$$k \approx \chi \nu e^{-E_0/RT} \qquad \text{(VI, 22)}$$

между прочим, формально совпадающее с уравнением (VI, 13) в теории Касселя и уравнением (VI, 15) в теории Слетера.

Частоты валентных молекулярных колебаний $\nu = c\omega$ имеют порядок 10^{13} *сек*$^{-1}$, т. е. получается тот же результат, что и при расчете по уравнению (VI, 20).

Таким образом, предэкспоненциальные множители порядка 10^{13} *сек*$^{-1}$ в кинетическом уравнении мономолекулярных реакций удовлетворительно объясняются теорией активного комплекса. Резкое отклонение предэкспоненты от этой величины можно качественно объяснить на основании термодинамического аспекта теории активного комплекса. Уравнение, связывающее константу скорости с энтропией и энтальпией активации, имеет вид

$$k = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/Re - \Delta H^*/RT} \qquad \text{(VI, 23)}$$

Опыт же дает зависимость

$$k = Ae^{-E/RT} \qquad \text{(VI 6)}$$

Отсюда, принимая $kT/h \approx 10^{13}$, имеем приближенное соотношение

$$A \approx 10^{13} e^{\Delta S^*/R} \qquad \text{(VI, 24)}$$

позволяющее определить энтропию активации

$$\Delta S^* \approx 4{,}575 \lg A - 59{,}5 \qquad \text{(VI, 25)}$$

Если в результате расчета получается положительное изменение энтропии, то это указывает на неупорядоченность структуры активного комплекса по сравнению со структурой исходной молекулы. Несколько менее убедительно противоположное утверждение об усилении упорядоченности связей в активном комплексе при отрицательной энтропии активации, поскольку представление о возбужденной структуре как более упорядоченной по сравнению с исходным состоянием представляется несколько нелогичным. И уж совсем трудно представить себе наличие больших изменений энтро-

пии при образовании активного комплекса. Например, при разложении тетраметилолова $\Delta S^* = +38{,}82$ *кал/град*, а при разложении закиси азота $\Delta S^* = -18{,}35$ *кал/град*. Очевидно, что никакими соображениями, связанными со структурой и строением активного комплекса, таких изменений энтропии активации объяснить нельзя.

Множитель $e^{\Delta S^*/R}$ является аналогом стерического фактора P в теории метода столкновений и связан с вероятностью осуществления реакционноспособной конфигурации при выполнении соответствующих энергетических условий, т. е. с проблемой (помимо строения активного комплекса) все того же механизма участия всех степеней свободы молекулы в ее активации. Таким образом, в области больших отклонений опытных величин от расчетных теория метода активного комплекса, качественно частично разрешая возникающие трудности, во многом лишь переводит их на другой язык *. Сам факт существования большого числа теорий мономолекулярного распада и непрекращающаяся разработка новых теорий показывают, что вполне удовлетворительной теории в этой области пока еще нет.

§ 5. Тримолекулярные реакции и теория столкновений

Тримолекулярными процессами являются все гомогенные реакции рекомбинации атомов и радикалов при участии третьей частицы. Механизм этих процессов был раскрыт выше (см. § 7, гл. II). Здесь же отметим, что роль третьей частицы в переносе энергии от вновь образовавшейся молекулы, как правило, возрастает с ростом молекулярного (атомного) веса и увеличением числа степеней свободы; справедливость этих критериев нарушается под влиянием химической специфичности третьей частицы.

В табл. (VI, 7) приведены константы скорости объемной рекомбинации атомного кислорода

$$O + O + M \longrightarrow O_2 + M$$

в зависимости от природы третьей частицы. Константы рекомбинации закономерно растут в ряду инертных газов (эффект атомного веса). При переходе к атому кислорода, несмотря на значительно меньшую массу частицы, происходит возрастание константы на три порядка (возможно, это результат ненасыщенности, увеличивающей вероятность взаимодействия), а для молекулярного кислорода константа рекомбинации возрастает еще в три раза (кроме увеличения массы, имеет значение появление колебательной степени свободы).

* Заслуживает внимание предположение, согласно которому высокие значения предэкспоненциального множителя объясняются одновременным разрывом не одной, а двух и более связей в активном комплексе. Можно показать, что учет этой возможности приводит к возрастанию предэкспоненты на несколько порядков. Пример — распад тетраалкилов элементов IV группы.

Для случая взаимодействия насыщенных молекул известно всего четыре реакции, протекающие как тримолекулярные. Это — реакции взаимодействия окиси азота с кислородом, хлором, бромом и водородом, кинетические данные о которых приведены в табл. VI, 8.

Таблица VI,7. **Влияние третьей частицы на объемную рекомбинацию атомного кислорода при 273 °К**

Третья частица	Атомный (молекулярный) вес	Константы рекомбинации кислорода, *см*^{6}/(*моль·сек*)
Ar	39,94	$2{,}68 \cdot 10^{14}$
Kr	83,80	$5{,}37 \cdot 10^{14}$
Xe	131,3	$1{,}58 \cdot 10^{15}$
O	16	$1{,}41 \cdot 10^{18}$
O_2	32	$4{,}7 \cdot 10^{18}$

Таблица VI,8. **Кинетические данные о тримолекулярных реакциях с участием окиси азота**

Реакция	*T*, °K	Константа скорости, *см*^{6}/(*моль·сек*)
$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	273	$8{,}41 \cdot 10^9$
$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$	273	$5{,}70 \cdot 10^6$
$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$	273	$3{,}0 \cdot 10^9$
$2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$ *	904	$2{,}65 \cdot 10^6$

* С последующей стадией $N_2O + H_2 \rightarrow N_2 + H_2O$.

Самым характерным, требующим теоретического объяснения, является следующий опытный факт: для тримолекулярных реакций не выполняется зависимость скорости от температуры по урав-

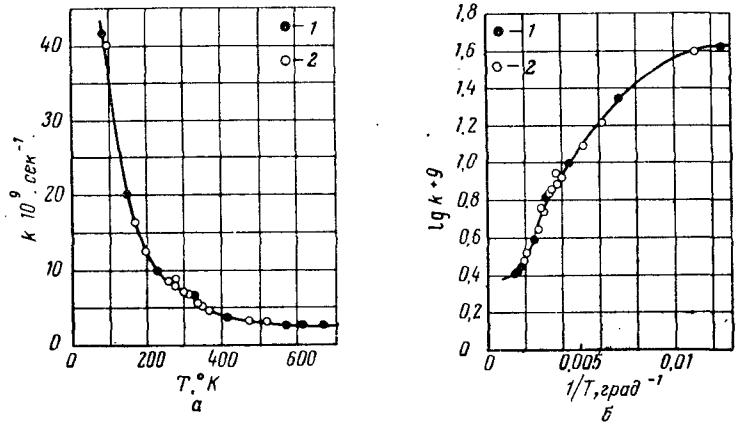


Рис. VI, 4. Зависимость скорости окисления окиси азота от температуры: *а* — $k = f(T)$; *б* — $\lg k = f(1/T)$. *1* — опытные данные; *2* — расчетные данные.

нению Аррениуса. На рис. VI, 4, *а*, *б* показано изменение константы скорости с температурой для окисления окиси азота как в координатах $k - T$, так и в координатах уравнения Аррениуса $\lg k - 1/T$. Из приведенных экспериментальных кривых видно, что,

в отличие от всех до сих пор разобранных случаев, скорость реакции с увеличением температуры падает.

Первая попытка объяснить механизм тримолекулярных реакций принадлежит Траутцу, который рассматривал их как двухстадийные процессы. Первая стадия полностью равновесна и, например, для реакции образования хлористого нитрозила заключается в присоединении молекулы NO, обладающей неспаренным электроном, к молекуле хлора:

$$NO + Cl_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NOCl_2$$

Поэтому

$$\frac{d[NOCl_2]}{dt} = k_1 [NO][Cl_2] - k_2 [NOCl_2] = 0$$

Отсюда находим, что

$$[NOCl_2] = K[NO][Cl_2]$$

где $K = \frac{k_1}{k_2}$ — константа равновесия.

Вторая, медленная стадия, определяющая скорость процесса в целом, является реакцией взаимодействия промежуточного соединения со второй молекулой NO:

$$NOCl_2 + NO \xrightarrow{k} 2NOCl$$

Скорость реакции образования хлористого нитрозила

$$\frac{d[NOCl]}{dt} = k[NO][NOCl_2]$$

Подставив в это выражение значение $[NOCl_2]$, получим

$$\frac{d[NOCl]}{dt} = kK[NO]^2[Cl_2] \qquad (VI, 26)$$

т. е. кинетически процесс является реакцией третьего порядка.

При возрастании температуры равновесие сдвигается в сторону исходных веществ, и скорость реакции падает за счет уменьшения концентрации молекул $NOCl_2$. Качественно этот же результат получается и при рассмотрении зависимости числа тройных столкновений от температуры: с ростом температуры возрастает скорость сталкивающихся молекул ω_{AB} и уменьшается время жизни сталкивающейся пары τ_{AB}. Таким образом, число тройных столкновений должно несколько уменьшаться с температурой. Однако теоретические расчеты не совпадают с опытными данными.

Была сделана попытка улучшить результат, получаемый по формуле для числа тройных столкновений, путем учета взаимодействия между молекулами. В данном случае это вопрос существенный, поскольку при наличии притяжения между молекулами может значительно возрасти время жизни сталкивающейся пары, что, естественно, приведет к увеличению числа тройных столкновений.

Кроме того, с увеличением температуры роль взаимодействия уменьшается, что не может не отразиться на зависимости скорости от температуры. Если принять модель молекулы шаровой с центральным сферическим силовым полем, то, как уже отмечалось, взаимодействие можно учесть путем умножения соответствующих формул для идеального газа на множитель $1 + \frac{\varphi_0}{RT}$, предложенный Сезерлендом (где φ_0 — некоторая постоянная, связанная с энергией взаимодействия). Тогда число тройных соударений

$$Z_{3\ \text{неид}} = \left(1 + \frac{\varphi_0}{RT}\right) Z_{3\ \text{ид}} \qquad \text{(VI, 27)}$$

и вместо уравнения Вант-Гоффа — Аррениуса

$$\frac{d \ln Z_3}{dT} = \frac{E}{RT^2} \qquad \text{(VI, 28)}$$

получим уравнение

$$\frac{d \ln Z_3}{dT} = -\frac{\varphi_0}{T(RT + \varphi_0)} + \frac{E}{RT} \qquad \text{(VI, 29)}$$

дающее зависимость, выражаемую кривой, похожей на кривую рис. VI, 4, *б*. Однако неопределенность величины φ_0 делает количественные расчеты весьма ненадежными, поэтому многие исследователи ограничиваются приведением эмпирических зависимостей константы скорости от температуры, например для реакции $2NO + Cl_2$ имеем $\lg k = \frac{490}{T} + 10{,}51 \lg T - 20{,}697$; для реакции $2NO + H_2$ $\lg k = \frac{38689 \cdot 2}{T} - 66{,}37 \lg T + 245{,}410$.

§ 6.* Тримолекулярные реакции и теория активного комплекса

Основной трудностью применения теории переходного состояния к тримолекулярным реакциям является отсутствие сведений о составе, конфигурации и свойствах активного комплекса. Поэтому остается гипотетически принять наиболее правдоподобную форму активного комплекса и, исходя из этой модели, рассчитать соответствующие суммы состояния и сопоставить полученные результаты с опытными данными. Этот приближенный метод рассмотрим на примере окисления окиси азота

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

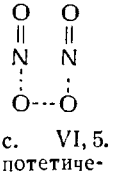


Рис. VI, 5. Гипотетическая структура активного комплекса реакции окисления окиси азота.

Считают, что активный комплекс состоит из всех молекул, принимающих участие в реакции, т. е. имеет состав $(NO)_2O_2$. Гипотетическая структура его представлена на рис. VI, 5. Основанием для прямоугольной конфигурации является направление валентностей в молекулах кислорода и окиси азота. Следовательно, активный комплекс обладает четырьмя поступательными степенями свободы, одна из которых уже учтена в основном уравнении теории, тремя вращательными и $3 \cdot 6 - 7 = 11$ колебательными степенями свободы. Однако в связи с выбранной структурой одна колебательная степень свободы заменяется вращательной по связи O—O, поэтому остается 10 колебательных степеней свободы и появляется множитель $(8\pi^2 I_{OO} kT/h^2)^{1/2}$ (где I_{OO} — момент инерции вокруг оси связи O—O).

Отсюда сумма состояний активного комплекса равна

$$Q^* = g^* \underbrace{\frac{(2\pi\mu^* kT)^{3/2}}{h^3}}_{\text{поступательная составляющая}} \cdot \underbrace{\frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_x I_y I_z)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma^* h^2} \cdot \frac{(8\pi^2 I_{OO} kT)^{1/2}}{h}}_{\text{вращательная составляющая}} \times$$

$$\times \underbrace{\prod_{i=1}^{10} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i^*}{kT}}\right)^{-1}}_{\text{колебательная составляющая}} \qquad \text{(VI, 30)}$$

где g^* — электронная мультиплетность активного комплекса; μ^* — приведенная масса; $I_x I_y I_z$ — произведение главных моментов инерции; σ^* — фактор симметрии; ν^* — частоты колебаний активного комплекса.

Принимая $\chi = 1$, для константы скорости согласно уравнению (IV, 22) получим

$$k = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q^*}{Q_{O_2} Q_{NO}^2} e^{-E_0/RT} =$$

$$= \frac{g^*}{g_{O_2} \cdot g_{NO}^2} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{\dfrac{(2\pi\mu^* kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \dfrac{8\pi^2 (8\pi^3 I_x I_y I_z)^{1/2} (kT)^{3/2}}{\sigma^* h^3} \cdot \dfrac{(8\pi^2 I_{OO} kT)^{1/2}}{h}}{\dfrac{(2\pi m_{O_2} kT)^{3/2}}{h^3} \cdot \dfrac{(2\pi m_{NO} kT)^3}{h^6} \cdot \dfrac{(8\pi^2 I_{O_2} kT)}{\sigma_{O_2} h^2} \dfrac{(8\pi^2 I_{NO} kT)^2}{\sigma_{NO}^2 h^4}} \times$$

$$\times \frac{\prod_{i=0}^{10} \left(1 - e^{-h\nu_i^*/kT}\right)^{-1} e^{-E_0/ET}}{\left(1 - e^{-h\nu_{O_2}/kT}\right)^{-1} \left(1 - e^{-h\nu_{NO}/kT}\right)^{-2}} \qquad \text{(VI, 31)}$$

где g_{O_2}, g_{NO} — электронные мультиплетости O_2 и NO; $\sigma_{O_2} = 2$ и $\sigma_{NO} = 1$ — соответствующие факторы симметрии; m_{O_2} и m_{NO} — массы O_2 и NO; I_{O_2} и I_{NO} — моменты инерции; ν_{O_2} и ν_{NO} — основные частоты колебаний кислорода и окиси азота.

Выделим в отдельный множитель все величины, не зависящие от температуры:

$$G = \frac{g^*}{g_{O_2} g_{NO}^2} \cdot \frac{\pi^{3/2} h^3}{16} \left(\frac{h}{2\pi k}\right)^3 \frac{\mu^{*3/2} (I_x I_y I_z I_{OO})^{1/2}}{\sigma^* m_{O_2}^{3/2} m_{NO}^3 \cdot I_{O_2} I_{NO}^2} \qquad \text{(VI, 32)}$$

откуда получим уравнение (VI, 31) в виде

$$k = G \frac{1}{T^3} \cdot \frac{\prod_{i=1}^{10} \left(1 - e^{-h\nu_i^*/kT}\right)^{-1}}{\left(1 - e^{h\nu_{O_2}/kT}\right)^{-1} \left(1 - e^{-h\nu_{NO}/kT}\right)^{-2}} e^{-E_0/RT} \qquad \text{(VI, 33)}$$

Прежде чем перейти к количественным расчетам, отметим, что, как видно из уравнения (VI, 33), скорость тримолекулярной реакции должна весьма заметно уменьшаться с повышением температуры; константа скорости обратно пропорциональна значению температур в третьей степени.

Для практического использования уравнения (VI, 33) необходимо знать частоты колебаний ν_i^* активного комплекса. Было предложено использовать частоты колебаний молекулы N_2O_4, имеющей тот же состав, что и активный комплекс, но совершенно иную структуру. Из двенадцати собственных частот N_2O_4 должны быть учтены только семь (680, 283, 752, 500, 380, 813 и 813 $см^{-1}$), т. е. те, которые меньше 900 $см^{-1}$, для остальных (1380, 1265, 1724, 1749 $см^{-1}$) практически $(1 - e^{-h\nu/kT}) \approx 1$. Это же относится и к собственным частотам колебаний молекул кислорода (1580,32 $см^{-1}$) и окиси азота (1906,54 $см^{-1}$). Таким образом, упростив уравнение (VI, 33), получим его в виде, удобном для проведения вычислений

$$k = \frac{G}{T^3} \prod_{i=1}^{7} \left(1 - e^{-h\nu_i^*/kT}\right)^{-1} e^{-E_0/RT} = \frac{4{,}45}{T^3} \prod_{i=1}^{7} \left(1 - e^{-h\nu_i^*/kT}\right)^{-1} e^{-E_0/RT} \qquad \text{(VI, 34)}$$

Сгруппировав слагаемые и прологарифмировав, получим

$$\ln k + 3 \ln T - \ln \prod_{i=1}^{7} \left(1 - e^{-h\nu_i^*/kT}\right) = \ln k + f(T) = \ln G - \frac{E_0}{RT} \qquad \text{(VI, 35)}$$

где

$$f(T) = 3 \ln T - \ln \prod_{i=1}^{7} \left(1 - e^{-h\nu_i^*/kT}\right) \qquad \text{(VI, 36)}$$

Для определения энергии активации достаточно по опытным даиным и расчетному значению $\prod_{i=1}^{7} \left(1 - e^{h\nu_i^*/kT}\right)$ построить график зависимости

$$\ln k + f(T) = F\left(\frac{1}{T}\right) \qquad \text{(VI, 37)}$$

и по тангенсу угла наклона полученной прямой найти энергию активации.

Соответствующий графический расчет показывает, что при окислении NO энергия активации практически равна нулю. Зная энергию активации, по урав-

Таблица VI,9. **Сравнение расчетных и опытных значений k при различных температурах для реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$**

T, °K	$k \cdot 10^9$, $см^6/(моль^2 \cdot сек)$		T, °K	$k \cdot 10^9$, $см^6/(моль^2 \cdot сек)$	
	расчетные	опытные (по Боденштейну)		расчетные	опытные (по Боденштейну)
80	86,0	41,8	413	2,2	3,2
143	16,2	20,2	564	2,0	2,8
228	5,3	10,1	613	2,1	2,8
300	3,3	7,1	662	2,1	2,9

иению (VI, 35) можно рассчитать теоретическое значение константы скорости при различных температурах. Результаты расчета, в котором использованы опытные точки (черные кружки на рис. VI, 4, *а* и *б*), сопоставлены с опытными данными в табл. VI, 9.

Совпадение теоретических значений с опытными достаточно хорошее. Можно получить лучшее совпадение, если произвольно изменить значения некоторых частот. Однако для этого нет никаких физических оснований.

В итоге из всего сказанного можно сделать вывод, что, несмотря на ряд произвольных допущений при количественной проверке, теория активного комплекса разрешает основные теоретические трудности, возникающие при рассмотрении тримолекулярных реакций, в частности, объясняет аномальную зависимость скорости реакции от температуры.

ГЛАВА VII

РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

§ 1. Перенесение теоретических представлений, полученных для реакций в газовой фазе, на реакции в растворах

Теория жидкого состояния значительно хуже разработана, чем теория газообразного состояния, и это отчетливо сказывается на уровне теоретической интерпретации явлений химической кинетики в конденсированной фазе. Теория реакций в газовой фазе базируется на двух следствиях молекулярно-кинетической теории: возможности расчета числа столкновений между реагирующими молекулами и применимости к реагирующей системе максвелл-больцмановского распределения. При переходе к реакциям в растворах приходится рассматривать третий объект — молекулы растворителя. При этом возможны два крайних случая: 1) молекулы растворителя не входят в состав активного комплекса, и их взаимодействие с молекулами растворенного вещества сводится к столкновениям и вандерваальсовому взаимодействию; 2) молекулы растворителя входят в состав активного комплекса и в той или иной мере определяют кинетические свойства последнего. Взаимодействие второго типа, пожалуй, больше относится к каталитическим явлениям и будет рассмотрено ниже. Ограничиваясь первым случаем, рассмотрим, в какой мере методы кинетической теории применимы к реакциям в растворах и можно ли для подсчета числа столкновений между реагирующими молекулами в растворах использовать газокинетическое уравнение. Дать обоснованный ответ на этот вопрос трудно и приходится ограничиваться критерием практической применимости расчета. Поскольку при изучении реакций в растворах удобно пользоваться значениями концентраций, выраженных в *моль/л*, газокинетическое выражение для константы скорости запишется в виде

$$k = P\frac{N}{1000}\sigma_{AB}^2\left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2}e^{-E/RT} \qquad \text{(VII, 1)}$$

где все обозначения аналогичны обозначениям в уравнении (IV, 9), а множитель 10^{-3} введен для того, чтобы константа имела размерность *л*/(*моль·сек*). Применимость уравнения (VII, 1) может быть оценена следующим образом: взяв опытное значение константы скорости для какой-либо бимолекулярной реакции, приравняем его

значению, полученному из уравнения (VII, 1), и подсчитаем величину эффективного диаметра столкновений σ_{AB}. Получение физически объяснимого значения укажет на практическую применимость уравнений типа (VII, 1). Рассмотрим в качестве примера реакцию взаимодействия этилата натрия и иодэтана, протекающую при комнатной и несколько более высоких температурах в растворе абсолютированного этилового спирта:

$$C_2H_5ONa + C_2H_5I \longrightarrow (C_2H_5)_2O + NaI$$

Из опыта для константы скорости получено следующее выражение:

$$k = 1{,}5 \cdot 10^{11} e^{-20\,650/RT} \quad [л/(моль \cdot сек)]$$

откуда

$$\frac{N}{1000}\sigma_{AB}^2 \sqrt{8 \cdot 3{,}14 \cdot 8{,}314 \cdot 10^7 \cdot 298 \left(\frac{1}{68} + \frac{1}{156}\right)} = 1{,}5 \cdot 10^{11}$$

или

$$\sigma_{AB} = \sqrt{\frac{1{,}5 \cdot 10^{14}}{6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot \sqrt{8 \cdot 3{,}14 \cdot 8{,}314 \cdot 10^7 \cdot 298 \cdot 2{,}092 \cdot 10^{-2}}}} = 4{,}68 \cdot 10^{-8} \ (см)$$

Полученный результат вполне разумен и в данном случае позволяет сделать вывод о близости стерического множителя единице. Аналогичные результаты получены и для многих других реакций в растворах. Однако встречаются и исключения, но они, как правило, не вызывают сомнений в практической применимости уравнений (VII, 1).

Если считать, что уравнение (VII, 1) позволяет получать практически удовлетворительные результаты, то следует остановиться еще на одном факторе, отличающем реакции в растворах от реакций в газовой фазе. Помимо столкновений между растворенными молекулами происходят столкновения между ними и молекулами растворителя. Приближенные расчеты показывают, что число столкновений с молекулами растворителя превышает число столкновений между молекулами реагирующих веществ в 10^3—10^4 раз. Очевидно, примерно во столько же раз возрастут и скорости активации и дезактивации растворенных молекул. Следовательно, для реакций в растворах максвелл-больцмановское распределение не только выполняется, но оказывается еще более устойчивым, чем для реакций в газовой фазе, и можно ожидать, что все соотношения, выведенные на основе этого распределения, должны быть справедливы и для реакций в конденсированной фазе. В частности, опыт показал, что уравнение Аррениуса справедливо и для реакций в растворах.

Сказанное выше позволяет сравнивать одни и те же реакции, протекающие и в газовой фазе, и в растворе. При этом следует помнить, что нередки случаи, когда при переходе к конденсиро-

ванной фазе изменяется механизм реакции и, следовательно, сравнение теряет смысл.

Например, бимолекулярная реакция между двуокисью азота и окисью хлора в газовой фазе протекает по уравнению

$$2NO_2 + Cl_2O \rightleftarrows NOCl + NO_2Cl + O_2$$

В конденсированной фазе одно из реагирующих веществ оказывается димеризованным, и реакция идет в другом направлении:

$$N_2O_4 + 2Cl_2O \rightleftarrows 2NO_3Cl + Cl_2$$

Если же реагирующие вещества и механизм реакции при переходе в раствор не изменяются, сравнение вполне допустимо. Рассмотрим, например, распад дииодэтана, механизм которого удовлетворяет уравнению бимолекулярной реакции

$$C_2H_4I_2 \longrightarrow C_2H_4 + I_2$$

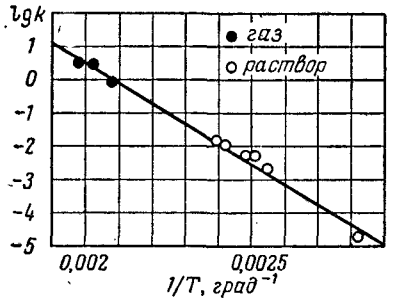


Рис. VII, 1. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для распада дииодэтана $C_2H_4I_2$.

На рис. VII, 1 показаны экспериментальные точки, характеризующие зависимость $\lg k$ от $1/T$ для этой реакции в газовой фазе и в растворе четыреххлористого углерода. Как видно, обе группы точек лежат на одной прямой. Этот пример свидетельствует не только о том, что соблюдается уравнение Аррениуса, но и о том, что если механизм реакции не изменяется, то скорость реакции в обоих случаях можно описать одними и теми же значениями параметров, т. е. не изменяются величины энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Рассмотрим, какие результаты дает применение теории активного комплекса к реакциям в растворах.

Для бимолекулярной реакции в газовой фазе

$$A + B \longrightarrow AB^* \longrightarrow \text{Продукты}$$

константа скорости по теории активного комплекса

$$k_{газ} = \chi \frac{kT}{h} K_{газ} = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} \qquad \text{(VII, 2)}$$

В растворе константа равновесия определяется уравнением

$$K_{раств} = \frac{a_{AB^*}}{a_A a_B} = \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B} \qquad \text{(VII, 3)}$$

где a — активность; γ — коэффициент активности.

На основании уравнения (VII, 3) по аналогии с уравнением (VII, 2) получаем

$$k_{\text{раств}} = \chi \frac{kT}{h} K_{\text{раств}} = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B} \qquad \text{(VII, 4)}$$

Сравнение уравнений (VII, 2) и (VII, 4) показывает, что значение константы скорости реакции в растворе должно отличаться от значения константы скорости реакции в газовой фазе на множитель, содержащий коэффициенты активности, т. е.

$$k_{\text{раств}} = k_{\text{газ}} \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B} \qquad \text{(VII, 5)}$$

Чтобы при помощи этого уравнения, выведенного Бренстедом и Бьеррумом, оценить изменение значений константы скорости при переходе от газовой фазы к раствору, надо использовать какое-либо выражение для коэффициентов активности. Для оценки взаимодействия между нейтральными частицами можно использовать следующее уравнение для коэффициента активности, данное Лэнгмюром:

$$\gamma = \beta \cdot T^{1/2} e^{-\Delta H/RT} \qquad \text{(VII, 6)}$$

где β — постоянная (для неассоциированных жидкостей равная примерно 5); ΔH — теплота испарения.

Подставив выражение (VII, 6) в уравнение (VII, 5), получим

$$k_{\text{раств}} = k_{\text{газ}} \frac{\beta_{AB^*}}{\beta_A \beta_B} T^{-1/2} e^{-\frac{(\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H_{AB^*})}{RT}} \qquad \text{(VII, 7)}$$

Из уравнения (VII, 7) следует, что в зависимости от свойств активного комплекса могут быть те или иные расхождения в значениях сравниваемых констант. Поскольку величина $\Delta H_A + \Delta H_B - \Delta H_{AB^*}$ вряд ли превышает несколько тысяч калорий, энергии активации в газовой фазе и растворе не должны существенно отличаться. Предэкспоненциальный множитель в зависимости от значений β_A, β_B и β_{AB^*} может изменяться в несколько раз.

§ 2. Мономолекулярные реакции в растворах

Для мономолекулярных реакций очень существенна степень устойчивости максвелл-больцмановского распределения растворенных молекул. Качественно можно ожидать, что при переходе в раствор или в конденсированное состояние кинетические характеристики мономолекулярной реакции (если, конечно, не изменяется механизм реакции) не должны существенно изменяться. Теория активного комплекса позволяет сделать еще более определенные

выводы. Действительно, уравнение (VII, 7) для мономолекулярной реакции

$$A \longrightarrow A^* \longrightarrow \text{Продукты}$$

запишется в виде

$$k_{\text{раств}} = k_{\text{газ}} \frac{\beta_{A^*}}{\beta_A} e^{-\frac{(\Delta H_A - \Delta H_{A^*})}{RT}} \qquad \text{(VII, 8)}$$

Трудно ожидать существенного различия как между β_A и β_{A^*}, так и между ΔH_A и ΔH_{A^*}, поэтому мономолекулярные реакции должны меньше других зависеть от характера среды, в которой протекает процесс. Опыт, в общем, подтверждает это положение.

Таблица VII, 1. **Сравнение кинетики мономолекулярного распада пятиокиси азота в газовой фазе и в различных растворителях**

Растворитель	Константа скорости, $сек^{-1}$	$k_{\text{раств.}}/k_{\text{газ}}$ при 20° С
Газовая фаза	$4{,}5 \cdot 10^{13} e^{-24\,500/RT}$	1,00
CH_3NO_2	$3{,}1 \cdot 10^{13} e^{-24\,500/RT}$	0,81
Br_2	$2{,}5 \cdot 10^{13} e^{-24\,000/RT}$	1,14
$CHCl_2CCl_3$	$10{,}4 \cdot 10^{13} e^{-25\,000/RT}$	1,16
CCl_4	$2{,}8 \cdot 10^{13} e^{-24\,100/RT}$	1,24
CH_2ClCH_2Cl	$4{,}1 \cdot 10^{13} e^{-24\,400/RT}$	1,26
$CHCl_3$	$6{,}4 \cdot 10^{13} e^{-24\,600/RT}$	1,45
CH_3CHCl_2	$12{,}5 \cdot 10^{13} e^{-24\,900/RT}$	1,70
N_2O_4	$16{,}3 \cdot 10^{13} e^{-25\,000/RT}$	1,82

В табл. VII, 1 приведены данные о мономолекулярном распаде пятиокиси азота в газовой фазе и в растворах с различными растворителями, как органическими, так и неорганическими. Наибольшие изменения энергии активации превышают энергию активации этих реакций в газовой фазе не более чем на 1000 *кал*, т. е. не выходят за рамки неточности эксперимента. Предэкспоненциальные множители по сравнению со значениями для реакций в газовой фазе изменяются максимум в 6 раз.

В табл. VII, 2 сравниваются данные о кинетике мономолекулярного распада *о*-нитрофенилазида в различных растворителях с данными о кинетике этой реакции в конденсированной фазе. Как видно из таблицы, и в этом случае изменения энергии активации не превышают 600 *кал*, а предэкспоненциальные множители варьируют не более чем в 2,5 раза.

Таблица VII, 2. **Кинетика мономолекулярного распада *о*-нитрофенилазида в конденсированной фазе и в различных растворителях**

Растворитель	Константа скорости, $сек^{-1}$
Чистый жидкий *о*-нитрофенилазид	$6{,}2 \cdot 10^{12} e^{-26\,000/RT}$
ди-н-Бутилфталат	$2{,}7 \cdot 10^{12} e^{-26\,300/RT}$
Циклогексанол	$2{,}4 \cdot 10^{12} e^{-26\,300/RT}$
н-Гептан	$3{,}4 \cdot 10^{12} e^{-26\,600/RT}$

§ 3. Бимолекулярные реакции в растворах

Как было сказано выше, для многих бимолекулярных реакций теория столкновений хорошо согласуется с опытными данными. Расчет эффективного диаметра столкновения, аналогичный проведенному в § 1 этой главы для реакции между этилатом натрия и иодэтаном, для ряда реакций также дает удовлетворительные значения σ_{AB}. В табл. VII, 3 приведены примеры расчета для некоторых других реакций, в которых принимают участие метилат и этилат натрия.

Таблица VII, 3. **Эффективный диаметр столкновений, полученный на основании кинетических данных для некоторых реакций**

Реакция	Растворитель	Константа скорости, $л/(моль \cdot сек)$	$\sigma_{AB} \cdot 10^8$, $см$
$CH_3ONa + CH_3Cl$	CH_3OH	$1{,}76 \cdot 10^{12} e^{-23\,690/RT}$	2,53
$CH_3ONa + CH_3Br$	CH_3OH	$1{,}74 \cdot 10^{12} e^{-21\,830/RT}$	2,73
$CH_3ONa + CH_3J$	CH_3OH	$2{,}01 \cdot 10^{12} e^{-21\,940/RT}$	3,03
$CH_3ONa + (CH_3)_2SO_4$	CH_3OH	$2{,}53 \cdot 10^{12} e^{-20\,820/RT}$	3,47
$C_2H_5Na + C_2H_5J$	C_2H_5OH	$1{,}5 \cdot 10^{12} e^{-20\,650/RT}$	4,68
$C_6H_5Na + C_3H_7J$	C_2H_6OH	$3{,}5 \cdot 10^{12} e^{-22\,450/RT}$	8,15

Для бимолекулярных реакций с изменением начальной концентрации может заметно изменяться и константа скорости. Как правило, с увеличением концентрации константа скорости уменьшается. Однако встречаются и исключения, в частности константа может не зависеть от начальной концентрации. На рис. VII, 2 приведены примеры обеих встречающихся зависимостей: уменьшение константы скорости с повышением концентрации (взаимодействие этилата натрия с иодистым метилом в спиртовом растворе

$C_2H_5ONa + ICH_3 \rightarrow C_2H_5OCH_3 + NaI$) и постоянство константы скорости (взаимодействие этилата натрия с *n*-динитробензолом также в спиртовом растворе $2C_2H_5ONa + n = C_6H_4(NO_2)_2 \rightarrow n\text{-}C_6H_4(OC_2H_5)_2 + 2NaNO_2$).

До сих пор разбирались случаи, когда применимость теории столкновений не вызывала каких-либо сомнений, поскольку получались, как правило, ожидаемые результаты. Однако существуют реакции, для которых совпадение расчетных и опытных данных не такое хорошее. Рассмотрим одну из таких реакций, которую в конце XIX века открыл и подробно кинетически исследовал Н. А. Меншуткин. Это реакция присоединения галогеналкила к третичному амину:

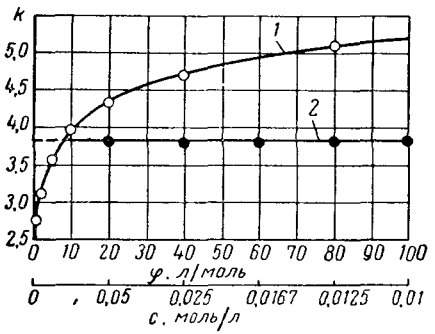


Рис. VII, 2. Зависимость констант скоростей реакций от разведения раствора:
1 – $C_2H_5ONa + ICH_3 \rightarrow C_2H_5OCH_3 + NaI$;
2 – $C_2H_5ONa + n\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 \rightarrow n\text{-}C_6H_4(OC_2H_5)_3 + 2NaNO_2$.

$$RX + (R_1)(R_2)(R_3)N \longrightarrow R(R_1)(R_2)(R_3)NX$$

где X—Cl, Br, I.

Особое внимание Меншуткин уделил вопросу о влиянии растворителя на скорость реакции. Он установил два факта: во-первых, эти реакции оказались кинетически бимолекулярными, как это и следует из стехиометрического уравнения; во-вторых, скорость каждой данной реакции в значительной мере зависит от химической природы растворителя. Применение к реакциям Меншуткина теории столкновений сразу позволило установить чрезвычайно интересный факт: только небольшая доля активных столкновений приводит к реакции. В качестве примера рассчитаем эффективный диаметр столкновения для реакции взаимодействия триэтиламина с бромэтаном в растворе ацетона. Экспериментально для этой реакции получено следующее значение константы скорости $k = 8{,}5 \cdot e^{-11\,710/RT}$ *л/(моль·сек)*. Отсюда эффективный диаметр столкновения

$$\sigma_{AB} = \sqrt{\frac{8{,}5 \cdot 10^3}{6{,}02 \cdot 10^{23}\sqrt{8 \cdot 3{,}14 \cdot 8{,}314 \cdot 10^7 \cdot 298 \cdot 1{,}91 \cdot 10^{-2}}}} = 3{,}6 \cdot 10^{-13}\ см$$

Очевидно, полученный результат не имеет никакого физического смысла. Сомневаться же в возможности применить к реакции

$$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \longrightarrow (C_2H_5)_4NBr$$

теорию столкновений также нет особых оснований. Поэтому приходится считать, что стерические множители для реакций Меншут-

кина имеют весьма малую величину. В частности, для рассмотренной реакции разумное значение эффективного диаметра столкновений получается, если принять $P = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$, т. е. из ста миллионов активных столкновений только одно приводит к реакции.

Таблица VII, 4. **Кинетические данные о некоторых реакциях Меншуткина**

Реакция	Растворитель	Константа скорости, $л/(моль \cdot сек)$	P
$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br$	C_6H_6	$0{,}28e^{-11\,190/RT}$	$5{,}3 \cdot 10^{-10}$
	CH_3COCH_3	$8{,}5\,e^{-11\,710/RT}$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$
	50% C_6H_6 + +50% CH_3COOCH_3	$7{,}2\,e^{-12\,040/RT}$	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$
$C_6H_5(CH_3)_2N + CH_3I$	$C_6H_6NO_2$	$2{,}6 \cdot 10\,e^{-13\,020/RT}$	$5{,}3 \cdot 10^{-8}$
	$C_2H_2Cl_4$	$2{,}1 \cdot 10\,e^{-11\,680/RT}$	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$
	$C_6H_6CH_2OH$	$7{,}0 \cdot 10^3 e^{-14\,400/RT}$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5(CH_3)_2C + C_2H_5I$	CH_3COCH_3	$2{,}7 \cdot 10\,e^{-13\,680/RT}$	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$

В табл. VII, 4 приведены данные для трех различных реакций в растворах. Влияние растворителя на скорость реакции весьма значительное: для первой приведенной реакции замена бензольного раствора ацетоновым приводит к увеличению скорости в 30 раз, а для второй реакции замена нитробензола бензиловым спиртом увеличивает скорость в 270 раз. Влияние растворителя на энергию активации менее заметно, но все же максимальная разность для второй реакции составляет 1380 *кал*. Весьма существенны значения стерических множителей: наибольший из них имеет величину порядка 10^{-5}, а остальные — величины порядка 10^{-8}.

Причин столь малых значений стерического множителя может быть несколько. Предполагают, что прежде всего необходима специальная ориентация при столкновении; кроме того, распределение энергии по внутренним степеням свободы каждой из реагирующих молекул должно отвечать определенной конфигурации. Если принять эти предположения, то для величины стерического множителя получится значение, совпадающее с опытным. Но, во-первых, достоверность сделанных допущений невелика, а во-вторых, остается неясной роль растворителя.

В теории активного комплекса дается качественное объяснение реакций в растворах на основании взаимодействия между активными составляющими системы (исходными молекулами и активным комплексом) и молекулами растворителя. Например, сольватация растворителем исходных веществ приводит к увеличению энергии активации, а сольватация активного комплекса — к ее уменьшению на величину энергии сольватации. Отнюдь не умаляя

значения этого объяснения, следует все же отметить, что изменения энергии активации при замене растворителей совсем не таковы, чтобы этому эффекту целиком можно было приписать наблюдаемые отклонения опытных значений от теоретических. В целом трудности, связанные с объяснением кинетических закономерностей реакций Меншуткина, до сих пор не преодолены.

§ 4. Сопряженные реакции

Если в системе идет одновременно несколько реакций, причем протекание некоторых из них возможно только при условии протекания других реакций, идущих самостоятельно, то реакция, протекающая независимо от других, и реакция, обусловленная первой, называются *сопряженными реакциями.*

Например, кислород легко окисляет сернистокислый натрий Na_2SO_3, но не окисляет Na_2HAsO_3, если эти вещества взяты порознь. Если же взять их смесь, то оба они легко окисляются кислородом. Таким образом, протекание в системе реакции окисления Na_2SO_3 вызывает реакцию окисления Na_2HAsO_3. Или, например, перекись водорода окисляет соль закиси железа, но не взаимодействует с иодистым водородом в водном растворе. Если же к смеси закисного сернокислого железа прибавить иодистый водород, то одновременно с реакцией окисления закисного сернокислого железа происходит окисление и иодистоводородной кислоты.

Раствор индиго под действием кислорода, не обесцвечивается. Если же в раствор добавить бензальдегид, то последний будет окисляться кислородом до бензойной кислоты, а индиго одновременно окислится до изатина, и раствор при этом обесцветится.

В рассмотренных примерах мы имели такие системы двух протекающих в одной фазе реакций, из которых одна зависит в своем течении от другой, т. е. самопроизвольная (первичная) реакция обусловливает или ускоряет несамопроизвольный (вторичный) процесс. Такое явление получило название *химической индукции.*

Таким образом, в простейшем случае сопряженные реакции можно записать в виде схемы

$$A + B \quad \text{Первичная реакция}$$
$$A + C \quad \text{Вторичная реакция}$$

Вещество, участвующее как в первичной, так и во вторичной реакциях (вещество А) называется *актором.* Вещество, которое участвует только в первичной реакции (вещество В) и которое своим взаимодействием с актором вызывает вторичный процесс, называется *индуктором.* Вещество, которое участвует лишь во вторичной реакции (вещество С), т. е. воспринимает эффект первичной реакции, называется *акцептором.* При химической индукции

в отличие от катализа концентрация всех исходных веществ в процессе реакций уменьшается.

Сопряженные реакции возможны только в том случае, если промежуточные вещества первой реакции фактически являются исходными для второй, вступая во взаимодействия с акцептором. Промежуточное вещество служит связующим звеном между первичным и вторичным процессами и обусловливает течение обоих. Например, бромноватая кислота $HBrO_3$ непосредственно окисляет H_2SO_3, но не окисляет H_3AsO_3. Если же взять смесь сернистой и мышьяковистой кислот, то бромноватая кислота будет окислять обе кислоты. Это можно объяснить, если рассматривать реакцию окисления сернистой кислоты по стадиям:

$$HBrO_3 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + HBrO_2$$
$$HBrO_2 + H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + HBrO$$
$$HBrO + H_2SO_3 \longrightarrow H_2SO_4 + HBr$$

Возникающие в результате этих реакций промежуточные вещества $HBrO_2$ и $HBrO$ окисляют мышьяковистую кислоту. Здесь $HBrO_3$ является актором, H_2SO_3 — индуктором, а H_3AsO_3 — акцептором.

Важной величиной, характеризующей сопряженные реакции, является *фактор индукции*. Введенный Н. А. Шиловым, много сделавшим в изучении реакций этого типа, фактор индукции определяется отношением

$$I = \frac{\Delta c_{акц}}{\Delta c_{инд}} \qquad \text{(VII, 9)}$$

где $\Delta c_{акц}$ — убыль концентрации акцептора; $\Delta c_{инд}$ — убыль концентрации индуктора.

Так как участие в реакции индуктора приводит к появлению в системе промежуточного продукта, вызывающего вторую реакцию (*реакцию превращения акцептора*), то *фактор индукции* можно определить еще так:

$$I = \frac{\text{Убыль исходного продукта}}{\text{Убыль промежуточного продукта}} \qquad \text{(VII, 10)}$$

В зависимости от величины фактора индукции можно выделить три типа сопряженных реакций.

1. Если в результате индуцированной реакции произойдет частичная регенерация индуктора или промежуточного вещества, то тем большее количество исходного вещества (акцептора) будет входить в реакцию и, следовательно, тем больше окажется фактор индукции. В предельном случае, когда промежуточный продукт регенерируется нацело, знаменатель выражения (VII, 10) обратится в нуль, и фактор индукции станет равным бесконечности ($I = \infty$). Такого типа процесс является стационарным. На практике таким процессам, как мы увидим позже, соответствуют

каталитические процессы и стационарные неразветвленные цепные реакции.

2. Если в результате реакции концентрация индуктора или промежуточного продукта убывает, то, очевидно, процесс является затухающим, т. е. скорость его уменьшается. В этом случае фактор индукции будет больше нуля ($I > 0$).

3. Если же концентрация индуктора или промежуточного продукта в результате реакции возрастает, то наблюдается так называемая самоиндукция, характеризующаяся начальным *самоускорением*. Этому типу процессов соответствуют самоиндуктивные процессы, протекающие с начальным ускорением и, как мы увидим ниже, разветвленные цепные процессы. Так как в этом случае концентрация индуктора или промежуточного вещества увеличивается, фактор индукции будет меньше нуля ($I < 0$).

Явление химической индукции интересно тем, что свободная энергия, выделяющаяся при самопроизвольной реакции, в которой участвует индуктор, может скомпенсировать затрату энергии, необходимой для образования веществ с большим запасом свободной энергии.

Интересной в этом отношении является изученная Шиловым самопроизвольная реакция окисления трехокиси мышьяка бромноватой кислотой. Чтобы реакция окисления трехокиси мышьяка бромноватой кислотой была возможна, необходимо присутствие в системе бромистого водорода. При подкислении смеси $KBrO_3$ и As_2O_3 слабой кислотой реакция практически не идет. Только при большой концентрации водородных ионов оказывается возможным образование бромистого водорода по реакции

$$3As_2O_3 + 2HBrO_3 = 3As_2O_5 + 2HBr \qquad (а)$$

Вначале образуется очень немного бромистого водорода, но затем реакция окисления трехокиси мышьяка бромноватой кислотой идет с самоускорением под влиянием возрастающего количества HBr. В самом начале процесса скорость реакции очень мала, но постепенно она возрастает и достигает максимума, когда половина всей бромноватой кислоты оказывается восстановленной.

Бромистый водород вызывает следующие реакции, приводящие к регенерации HBr:

$$HBrO_3 + HBr \longrightarrow HBrO_2 + HBrO \qquad (б)$$

$$4HBr + HBrO + HBrO_2 \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O \qquad (в)$$

$$2Br_2 + As_2O_3 + 2H_2O \longrightarrow As_2O_5 + 4HBr \qquad (г)$$

Весь процесс в целом является самоиндуктивным, поскольку индуктор (HBr) возникает в самой системе в результате первичной реакции (а) и основной реакции (г). Актором здесь является $HBrO_3$, а акцептором — As_2O_3.

В реакциях (б) и (в) происходит потребление бромистого водорода, а в реакции (г) — его регенерация, так что возможно повторение реакций (б) и (в).

Как видно из этой системы реакций, пяти вошедшим в реакцию молекулам HBr соответствует появление в результате процесса шести молекул HBr. Таким образом, процесс должен идти с начальным самоускорением вследствие увеличения количества промежуточного продукта (HBr). Весь процесс окисления трехокиси мышьяка [реакция (а)] происходит за счет этих трех реакций (б), (в), (г) и протекает очень медленно, но является необходимым для развития процесса окисления трехокиси мышьяка. Эту реакцию можно рассматривать как реакцию зарождения процесса, а реакции (б), (в) и (г) — как реакции развития процесса.

Реакция (б) протекает медленно, но быстрее, чем реакция (а), и определяет скорость всего процесса в целом, реакции же (в) и (г) протекают довольно быстро. Таким образом, под действием индуктора (HBr), являющегося слабым окислителем, возникают более энергичные окислители, которые проводят процесс окисления очень быстро. В этом заключается принципиальное отличие самоиндуктивных сопряженных процессов и, как мы увидим ниже, цепных от каталитических и автокаталитических. В каталитических и автокаталитических процессах имеется только один тип ускорителя (катализатор). Он является не только конечным, но и исходным продуктом, так как с самого начала вводится в реакцию. В ходе самоиндуктивного сопряженного процесса индуктор (в рассматриваемом случае HBr) возникает сначала из исходных продуктов, а затем вызывает появление очень активных химических продуктов, «моментально» вступающих в реакции и стимулирующих такие процессы, которые без них были бы невозможны. Интересно, что молекулы промежуточных продуктов HBr, HBrO, $HBrO_2$ являются частями исходной молекулы $HBrO_3$. Необходимая для их возникновения энергия высвобождается в результате химической индукции.

Так как медленная реакция (б) бимолекулярна, скорость ее пропорциональна произведению концентраций бромистого водорода и бормноватой кислоты. Эта реакция определяет скорость процесса окисления трехокиси мышьяка и, следовательно, кинетическое уравнение этого процесса. Поэтому можно написать, что

$$\frac{d[As_2O_5]}{dt} = k_1 [HBr] [HBrO_3] \qquad (VII, 11)$$

Обозначим начальную концентрацию $HBrO_3$ через c_0, а восстановленную, т. е. количество образовавшегося бромистого водорода — через c. Концентрация образовавшейся пятиокиси мышьяка, очевидно, будет пропорциональна концентрации образующегося бромистого водорода, т. е.

$$\frac{d[As_2O_5]}{dt} = a\frac{d[HBr]}{dt} \qquad (VII, 11a)$$

где a — коэффициент пропорциональности.

Поэтому выражение (VII, 11) можно переписать в форме

$$k_1 = \frac{dc}{dt} = kc(c_0 - c) \qquad (VII, 12)$$

где $k \neq k_1$ (из-за включения в величину k коэффициента пропорциональности).

С помощью этого выражения легко определить, при какой концентрации прореагировавшей бромноватой кислоты скорость реакции будет максимальной. Продифференцировав выражение (VII, 11, 12) по концентрации и приравняв производную нулю, получим

$$c = \frac{c_0}{2} \qquad (VII, 13)$$

что соответствует опытным данным, полученным Шиловым.

Уравнение (VII, 12) является приближенным. Оно не описывает начальных стадий процесса, так как если $c = 0$, то процесс вообще не может начаться. Константа k в этом уравнении не имеет того физического смысла, который она имеет в обычных кинетических формулах. Она не отражает начальной скорости процесса при $c_0 = 1$. Это объясняется тем, что при выводе уравнения (VII, 12) не была учтена реакция (а), в результате которой образовался промежуточный продукт (HBr) и которая вызвала развитие процесса [реакции (б), (в) и (г)].

Если учесть, что процесс может начаться только тогда, когда в системе образуется некоторое, хотя и очень небольшое, количество индуктора, или, что то же самое, когда в систему введена «затравка» в виде HBr, то, обозначив эту

небольшую концентрацию HBr через c_0', уравнение (VII, 12) можно записать так:

$$\frac{dc}{dt} = k\left(c_0' + c\right)\left(c_0 - c\right) \qquad \text{(VII, 14)}$$

Проинтегрировав это уравнение, получим

$$k = \frac{1}{t\left(c_0' + c_0\right)} \ln \frac{c_0' + c}{b\left(c_0 - c\right)} \qquad \text{(VII, 15)}$$

где $b = c_0'/c_0$.

Если $c \gg c_0'$, а $c_0 \gg c$, то, пренебрегая малыми величинами, будем иметь

$$k = \frac{1}{tc_0} \ln \frac{c}{c_0 b} \qquad \text{(VII, 16)}$$

откуда

$$c = \alpha e^{t/\tau} \qquad \text{(VII, 17)}$$

где $\tau = 1/kc_0$ и $\alpha = c_0 b$

Из этого приближенного выражения видно, что при $t = \tau$ количество конечного продукта увеличивается в e раз.

Сопряженные реакции широко распространены в природе. Очень часто приходится сталкиваться с одновременно протекающими химическими процессами, особенно в биохимии, и только в редких случаях они протекают независимо друг от друга. Однако промежуточные реакционноспособные частицы, возникающие в ходе процесса, обнаружить очень трудно, поэтому механизм сопряженных реакций пока изучен недостаточно. Общая теория сопряженных процессов, разработанная Шиловым, может быть распространена и на описание процессов, получивших в настоящее время название *цепных*.

ГЛАВА VIII

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Основные понятия. Примеры цепных реакций

Опытным путем было установлено, что целый ряд химических реакций протекает таким образом, что вначале в системе образуются активные частицы, чаще всего свободные атомы и радикалы, которые имеют свободные валентности и поэтому очень реакционноспособны. Активные частицы вступают в реакции, при которых вновь возникают свободные атомы и радикалы. Эта последовательность реакций, которые периодически повторяются, называется *цепной реакцией.*

Таким образом, зарождение очень небольшого количества реакционноспособных частиц приводит к превращению большого количества исходных продуктов. Цепные реакции обычно протекают *циклически.* Активная частица, регенерированная в конце цикла, дает начало новому циклу, в конце которого снова происходит регенерация активной частицы.

Несмотря на то что процесс образования свободного атома или радикала требует большой затраты энергии, легкость взаимодействия свободных радикалов с насыщенными молекулами и регенерация при этом новых свободных радикалов приводит к тому, что скорость цепного процесса может оказаться больше скорости нецепного процесса. Этим можно объяснить большую распространенность цепных химических реакций.

Типичным примером цепной реакции может служить реакция соединения хлора с водородом на свету: Если осветить на очень короткий промежуток времени (например, искрой) смесь газообразных хлора и водорода, то произойдет взрывная реакция образования хлористого водорода. Это объясняется тем, что вслед за элементарным фотохимическим актом, заключающимся, как это было экспериментально доказано, в разложении поглотившей свет молекулы хлора на атомы, продукты этой первичной реакции — атомы хлора и продукты вторичной реакции — атомы водорода — вступают в длинную цепь реакций с молекулами хлора и водорода, не поглотившими света. Схема этой реакции, предложенная

Нернстом, может быть записана так:

$$Cl_2 \xrightarrow{+h\nu} 2Cl \quad \text{Зарождение цепи} * \qquad (I)$$

$$\left.\begin{aligned} Cl + H_2 &\longrightarrow HCl + H \\ H + Cl_2 &\longrightarrow HCl + Cl \end{aligned}\right\} \text{Развитие цепи} \qquad (II)$$

. . . . . .

$$\left.\begin{aligned} 2Cl &\longrightarrow Cl_2 \\ 2H &\longrightarrow H_2 \end{aligned}\right\} \text{Обрыв цепи} \qquad (III)$$

В этой схеме можно выделить три группы реакций. В первую группу входит первичная реакция диссоциации хлора под действием света — *реакция зарождения цепи.* Характерной особенностью реакции (I) является то, что в результате нее возникают активные центры — атомы Cl. Следует отметить, что активными центрами могут быть свободные атомы, как в рассматриваемой реакции, а также радикалы или химически активные молекулы, обладающие избытком внутренней энергии.

Возникший атомный хлор может реагировать с молекулярным водородом, причем образуется атомный водород, который в свою очередь может реагировать с молекулярным хлором с образованием атомного хлора.

Таким образом, под влиянием инициирующей реакции (I) возникают последовательно идущие один за другим циклы — развивается цепная реакция (*развитие цепи*):

$$Cl \longrightarrow H \longrightarrow Cl \longrightarrow H \longrightarrow Cl \longrightarrow \ldots$$

Реакции третьей группы, которые приводят к гибели активных частиц, а при достаточной интенсивности — и к прекращению цепной реакции, называются *реакциями обрыва цепи.* Число циклов от момента зарождения цепи до ее обрыва называется *длиной цепи.*

Известно, что рекомбинация атомов как бимолекулярный процесс в объеме невозможна, так как энергии, выделяющейся при образовании молекулы, достаточно для разрыва возникшей связи. Для стабилизации возникшей молекулы необходимо присутствие третьей частицы, которая воспринимала бы избыток энергии. Такой третьей частицей может быть молекула постороннего вещества или стенка реакционного сосуда.

При низких давлениях активные центры гибнут на стенках, при высоких давлениях происходит тримолекулярный обрыв. Например:

$$Cl + Cl + M \rightleftarrows Cl_2 + M$$

$$H + H + M \rightleftarrows H_2 + M$$

* Эта реакция может идти не только под действием света, но и вследствие других причин, например под действием теплового движения.

(где M — третья частица). В присутствии кислорода обрыв цепи происходит вследствие реакции

$$H + O_2 + M \rightleftarrows HO_2\cdot + M$$

с последующей гибелью $HO_2\cdot$ на стенках или по реакции

$$HO_2\cdot + H \rightleftarrows H_2 + O_2$$

Аналогичные процессы возможны и для атомов хлора. Поэтому для цепных реакций характерна зависимость скорости реакции от величины удельной поверхности* реакционного сосуда, от присутствия какого-либо инертного вещества и от давления или концентрации реагирующих веществ, причем реакция протекает как взрывная только по достижении определенных значений давления. Зависимость скорости реакции от диаметра сосуда и добавки инертных газов служит признаком цепной реакции, но этот признак не является необходимым. Например, в цепных реакциях, в которых цепи зарождаются и гибнут на стенках, такой зависимости может и не быть.

Цепные процессы следует отличать от каталических и автокаталитических, хотя развитие последних также носит циклический характер. Одно из основных отличий каталитических реакций от цепных — отсутствие реакции зарождения цепи, так как один из промежуточных продуктов К присутствует в числе исходных веществ; он носит название *катализатора.* Кроме того, для цепных реакций характерны реакции обрыва цепей. Отличительной особенностью цепных реакций является еще то, что в них одна реакция, протекающая самопроизвольно с уменьшением свободной энергии, может своим течением вызвать другие реакции, идущие с увеличением свободной энергии.

Если в результате одного элементарного акта возникают две или больше химически активные частицы, то процесс называется *разветвленным цепным процессом.* При этом число активных центров, а следовательно, и скорость процесса в начальный период времени будут лавинообразно нарастать до того момента, когда в результате израсходования исходного вещества скорость процесса начнет уменьшаться.

Примером таких процессов могут служить реакции сгорания углеводородов. Так, при окислении метана возможна реакция возникающего при достаточно высоких температурах радикала $HO_2\cdot$ с одним из первичных продуктов окисления — формальдегидом и кислородом с образованием трех радикалов $OH\cdot$ по уравнению

$$HO_2\cdot + HCOH + O_2 \longrightarrow CO_2 + 3OH\cdot$$

* Удельная поверхность — отношение площади поверхности сосуда к его объему.

Если каждый элементарный акт приводит к разветвлению цепи, то наблюдается реакция с сильно разветвленными цепями. Примером реакции такого типа может служить реакция окисления водорода при низких давлениях и температурах около 900 °С. При этом в результате одного элементарного акта возникают два радикала, а в некоторых реакциях — атомы кислорода с двумя

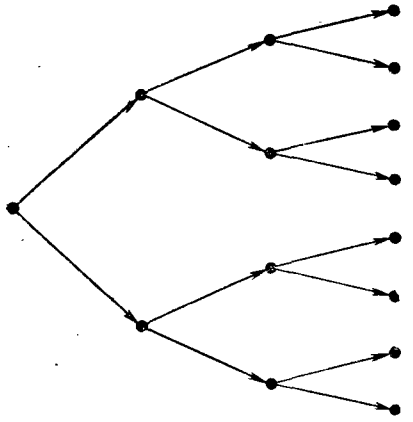


Рис. VIII, 1. Схема разветвленного цепного процесса.

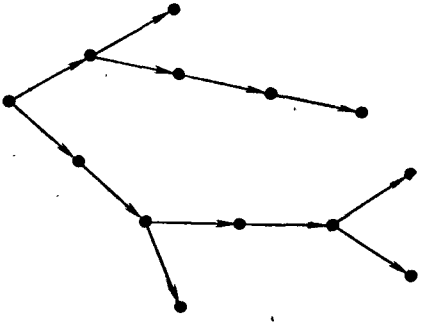


Рис. VIII, 2. Схема реакции с редко разветвленной цепью.

ненасыщенными валентностями (—О—), которые вступают в реакцию с молекулой водорода, в результате чего возникают два свободных радикала. Схема такой реакции представлена на рис. VIII, 1. В этом случае атомы мы рассматриваем, как частный случай свободных радикалов. Реакции зарождения цепей для этой реакции следующие:

$$H + O_2 \longrightarrow OH\bullet + O$$
$$O + H_2 \longrightarrow OH\bullet + H$$
$$OH\bullet + H_2 \longrightarrow H_2O + H$$

Если разветвление происходит не при каждом элементарном акте реакции, а лишь изредка, то наблюдаются реакции с редко разветвленной цепью. Схема такой реакции показана на рис. VIII, 2, а примером может служить реакция окисления водорода при высоких давлениях и температуре около 500 °С. При этом протекают реакции:

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2\bullet + M$$
$$HO_2\bullet + H_2 \longrightarrow H_2O_2 + H \text{ и т. д.}$$
$$H + O_2 \longrightarrow OH\bullet + O$$
$$OH\bullet + H_2 \longrightarrow H_2O + H$$
$$O + H_2 \longrightarrow OH\bullet + H$$

Реакция $H + O_2 \longrightarrow OH\cdot + O$ идет при этих условиях медленнее, чем реакция $H + O_2 + M \longrightarrow HO_2\cdot + M$, что приводит к редким разветвлениям, так как последняя реакция при высоких давлениях идет быстрее, чем эндотермическая реакция $H + O_2 \longrightarrow OH\cdot + O$.

Иногда реакции становятся разветвленными вследствие образования малоустойчивых молекул продукта реакции, которые распадаются с образованием свободных радикалов. Такие реакции иногда называют *реакциями с вырожденным разветвлением*. В этих случаях разветвления всегда редки. Примером такой реакции может служить реакция окисления метана, протекающая по схеме

$$CH_3\cdot + O_2 \longrightarrow CH_3OO\cdot$$

$$CH_3OO\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3OOH + CH_3\cdot \text{ и т. д.}$$

Возникающая перекись может с небольшой долей вероятности распадаться и образовывать свободные радикалы, что и приводит к так называемому вырожденному разветвлению, протекающему по следующей схеме:

$$CH_3OOH \longrightarrow CH_3O\cdot + OH\cdot$$

$$CH_3O\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3OH + CH_3\cdot$$

$$OH\cdot + CH_4 \longrightarrow CH_3\cdot + H_2O$$

Перекись может распадаться и другим путем. Например:

$$CH_3OOH \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

Если же в результате реакции возникновения цепи образуется свободный радикал или атом с одной свободной валентностью, то цепь будет неразветвленной (например, реакция хлора с водородом).

Всякая реакция может идти как путем простой перегруппировки связей, так и цепным путем с образованием и участием в процессе свободных атомов и радикалов. Как уже было сказано, радикалы обладают большой реакционной способностью и, кроме того, при реакции одновалетного свободного радикала с молекулой свободная валентность не уничтожается, что обусловливает развитие цепей.

Например, реакция распада ацетальдегида, протекающая в газовой фазе при температуре около 500 °С, может протекать и как реакция непосредственного распада каждой отдельной молекулы с образованием метана и окиси углерода

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

и как цепная реакция с образованием свободных радикалов

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_3\cdot + HCO\cdot \quad \text{Зарождение цепи}$$

$$\left.\begin{aligned} CH_3\cdot + CH_3CHO &\longrightarrow CH_4 + CH_3CO\cdot \\ CH_3CO\cdot &\longrightarrow CH_3\cdot + CO \text{ и т. д.} \end{aligned}\right\} \text{Развитие цепей}$$

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow C_2H_6 \quad \text{Обрыв цепи}$$

Хотя механизм этой реакции изучен недостаточно детально, опыт показывает, что реакция протекает как цепная. Несмотря на очень медленное зарождение цепи, скорость цепной реакции оказывается во много раз больше, чем скорость простой реакции.

Другим примером, показывающим возможность молекулярного или цепного механизма протекания реакции, является реакция образования галогеноводородов. Как мы видели выше, реакция образования хлористого водорода из молекулярных хлора и водорода протекает как типичная цепная реакция. Для реакции брома с водородом

$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H; \quad \Delta H = 15 \text{ ккал/моль}$$

длина цепей вследствие эндотермичности гораздо меньше, чем в реакции хлора с водородом. Механизм реакции иода с водородом уже молекулярный, эта реакция является типичным бимолекулярным процессом, что происходит вследствие большой эндотермичности его:

$$I + H_2 \longrightarrow HI + H; \quad \Delta H = 33 \text{ ккал/моль}$$

Образующиеся атомы I рекомбинируют в молекулы, не успев вступить в реакцию с молекулярным водородом.

Цепными являются многие процессы окисления и горения, крекинга, полимеризации, галоидирования и др. Опыт показывает, что при нагревании паров углеводородов, особенно под низким давлением (порядка 1—2 *мм рт. ст.* и ниже), образуются свободные радикалы. Поэтому в основу объяснения кинетики крекинга углеводородов была положена идея цепного механизма процесса с участием свободных радикалов. Хотя непосредственных данных для суждения о тех элементарных процессах, которые протекают при термическом крекинге углеводородов, пока нет, все же можно предложить такие схемы реакций с участием свободных радикалов, которые согласуются с опытными данными. Например, при крекинге пропана первые стадии процесса могут быть следующими:

$$CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2\cdot + CH_3\cdot$$
$$CH_3CH_2\cdot \longrightarrow CH_2=CH_2 + H$$

Затем идут реакции с участием метильного радикала

$$CH_3CH_2CH_3 + CH_3\cdot \longrightarrow CH_4 + CH_3CH_2CH_2\cdot$$
$$CH_3CH_2CH_2\cdot \longrightarrow CH_2=CH_2 + CH_3\cdot \text{ и т. д.}$$

и реакции с участием атомного водорода

$$CH_3CH_2CH_2\cdot + H \longrightarrow H_2 + CH_3\dot{C}HCH_3$$
$$CH_3\dot{C}HCH_3 \longrightarrow CH_3CH=CH_2 + H \text{ и т. д.}$$

Можно предположить и различные другие процессы. Но уже из приведенной схемы реакции вытекает правильное соотношение

между количеством водорода, пропилена, метана и этилена, которые являются конечными продуктами термического крекинга пропана. Если предположить, что вероятность разрыва связи равна $e^{-E/RT}$, (где E — энергия связи), то вычисления показывают, что продукты разложения пропана при 650 °С должны содержать 19,5% водорода, 20,5% метана и 40% этилена и пропилена (в сумме), а по экспериментальным данным образуется 21—22% водорода, 28—31% метана и 47—50% этилена и пропилена. Как видно, совпадение расчетных и опытных данных весьма близкое. Несмотря на большую эндотермичность процесса образования свободных радикалов, которая приблизительно соответствует энергии разрыва соответствующей связи, т. е. имеет порядок десятков *ккал/моль*, относительная легкость осуществления промежуточных звеньев делает цепной процесс значительно более выгодным, чем простой мономолекулярный распад по реакциям

$$C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + H_2$$
$$C_3H_8 \longrightarrow CH_4 + C_2H_4$$

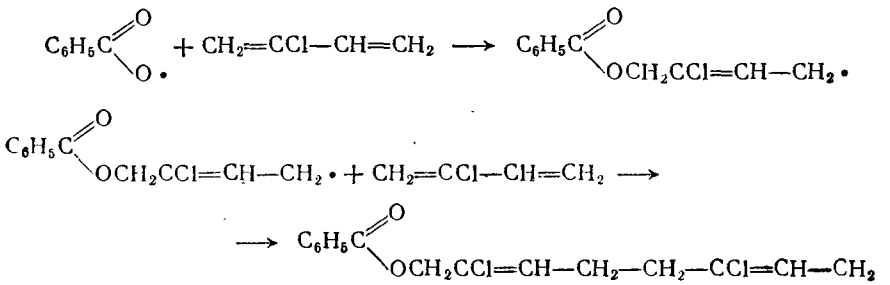
Интересно отметить (подробно это будет показано ниже), что цепная реакция термического разложения углеводородов описывается во многих случаях кинетическим уравнением реакции первого порядка.

Имеющие большое практическое значение реакции полимеризации очень часто протекают с участием свободных радикалов. Такая полимеризация получила название *радикальной*. Зарождение цепей, связанное с образованием свободных радикалов, может произойти под действием света, γ-излучения, β- или α-частиц, нейтронов, электрического разряда, а также под действием нагревания (*термическая полимеризация*) или под влиянием инициаторов (*инициированная полимеризация*). Если применяются инициаторы, которыми чаще всего являются перекиси, свободные радикалы возникают в результате диссоциации молекул-инициаторов. К группе инициаторов относятся перекись бензоила, перекись тетралина, перекись водорода, персульфат аммония, диазоаминобензоя, гексафенилэтан, динитрил тетрафенилянтарной кислоты и т. п. Свободные радикалы возникают в результате распада исходного инициатора, как это видно на примере перекиси бензоила или гексафенилэтана:

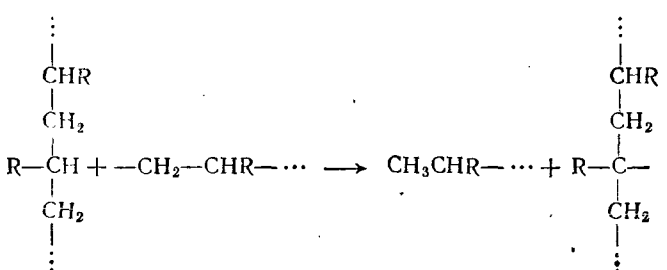
$$(C_6H_5COO)_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot + CO_2 + C_6H_5COO\cdot$$
$$(C_5H_5)_3\,C - C\,(C_6H_5)_3 \longrightarrow 2\,(C_6H_5)_3\,C\cdot$$

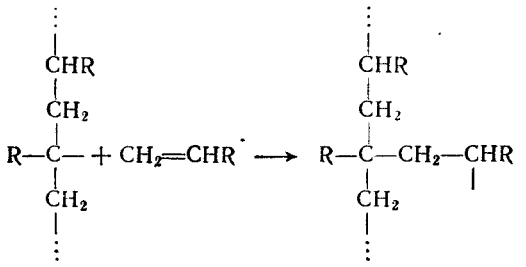
Возникающие при этом свободные радикалы, соединяясь с мономером, превращают его в более сложный свободный радикал. Например, полимеризация хлоропрена под действием перекиси

бензоила протекает следующим образом:



Таким образом, свободные радикалы, возникающие при распаде инициаторов, входят в состав молекулы полимера в виде конечных групп. Как видно из приведенной схемы, такие цепи имеют вещественный характер, так как каждое звено цепной реакции увеличивает длину цепи полимера. Длина цепи (число циклов) в этом случае равна числу молекул мономера в молекуле полимера. Обрыв вещественных цепей приводит к завершению процесса образования макромолекул. Обрыв цепей может происходить в результате столкновения реагирующей цепи с радикалом, вследствие чего насыщаются свободные валентности. Столкновение радикалов может привести к обрыву цепи вследствие перехода атома водорода от одной реагирующей цепи к другой, в результате чего прекращается рост обеих молекул, так как у одной молекулы возникает двойная связь, а другая становится насыщенной. Обрыв цепи может произойти и после столкновения растущего радикала с молекулами растворителя, мономера или полимера, в результате чего насыщается свободная валентность данного радикала и образуется новый свободный радикал, начинающий новую цепь реакций. Этот процесс называется *переносом цепи.* Процесс переноса цепи может приводить к разветвлению вещественных цепей и образованию так называемых *трехмерных полимеров* по схеме





где R — означает радикал; точками показано продолжение цепи радикалов с насыщенными валентностями в молекуле полимера, а черточкой — свободная валентность.

Известно довольно большое число цепных реакций, которые могут быть инициированы путем добавления небольшого количества веществ, способствующих образованию свободных радикалов, или за счет того, что эти вещества, распадаясь, сами образуют свободные радикалы (например, перекиси при полимеризации), или в результате химических реакций инициатора с реагирующими веществами (например, ускорение реакции взаимодействия хлора с водородом в темноте в присутствии паров натрия); атомы натрия реагируют с молекулярным хлором с образованием насыщенной молекулы хлористого натрия и атомов хлора по реакции $Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$.

Многие реакции окисления углеводородов протекают как цепные с вырожденными разветвлениями, поэтому часто связаны с большими периодами индукции, когда скорость реакции неизмеримо мала. В жидкой фазе (например, при окислении парафина) периоды индукции иногда достигают сотен часов. При добавлении к смеси небольшого количества окислов азота снижается период индукции благодаря более быстрой генерации радикалов, возникающих в результате реакции окислов азота с углеводородами. Достаточно прибавить окислы азота только в начале реакции, а затем реакция развивается уже самостоятельно.

Генерацию радикалов, как будет показано ниже, можно вызвать и действием излучений различного типа. Реакции, инициированные добавлением веществ или воздействием излучений, способствующих появлению радикалов в системе, называются *индуцированными цепными реакциями.*

Появление радикалов не всегда связано с возникновением цепного химического процесса. Все зависит от реакционной способности возникающих радикалов и от теплового эффекта той реакции, в которой принимает участие радикал. Например, если к смеси хлора с водородом прибавить кислород, то цепи обрываются. В присутствии кислорода, как уже было сказано, атомы

водорода вступают в реакцию

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2\cdot + M$$

(где M — любая частица), образуя малоактивный радикал $HO_2\cdot$, не способный продолжать цепь. Радикалы $HO_2\cdot$ рекомбинируют в объеме или на стенках.

Малоактивным радикалом является также аллильный радикал $CH_2{=}CH{-}CH_2\cdot$, в котором свободная валентность сопряжена с двойной связью. Введение пропилена в смесь углеводородов, участвующих в цепных реакциях, приводит к обрыву цепей, так как пропилен, реагируя с активным радикалом, превращается в инертный радикал $CH_2{=}CH{-}CH_2\cdot$.

Малоактивным радикалом является также NO·.

Радикал может оказаться малоактивным и в том случае, если реакция, в которую он вступает, заметно эндотермична. Примером может служить атом I в реакции $H_2 + I$, которая, как уже было сказано, протекает как мономолекулярная.

В цепных реакциях очень распространено явление *отрицательного катализа* веществами, соединяющимися с активными переносчиками реакции и вызывающими обрыв цепей. Например, при распаде углеводородов активными частицами являются радикалы вроде метила $CH_3\cdot$, которые могут реагировать с окисью азота по уравнению

$$CH_3\cdot + NO \longrightarrow H_2O + HCN$$

Эта реакция приводит к обрыву цепей и торможению реакций распада, что снижает скорость реакции в целом в десятки раз.

Реакции окисления жидких углеводородов тормозятся фенолом, аминами и другими веществами, называемыми *ингибиторами.*

Цепными реакциями являются реакции деления ядер ^{235}U, ^{239}Pu и ^{233}U. В процессе деления ядра урана или плутония, вызванного захватом нейтрона, происходит выделение некоторого числа (от двух до трех) нейтронов. Выделяющиеся нейтроны захватываются другими ядрами урана или плутония, и при определенных условиях происходит деление последних. Каждый нейтрон может вызвать деление одного ядра урана или плутония. Поэтому число нейтронов, возникающих в результате деления, возрастает в геометрической прогрессии. Таким образом, если преобладающее число нейтронов деления может быть использовано для новых актов деления, наблюдается лавинообразное нарастание числа делящихся атомов и, следовательно, числа нейтронов и количества выделяющейся энергии, т. е. при этом происходит типичный разветвленный процесс, в котором роль промежуточного вещества играют нейтроны. Этот процесс и используется при получении атомной энергии.

§ 2. Длина цепи и длина ветви

Для характеристики цепных процессов важное значение имеют понятия *длина цепи* и *длина ветви*. Длина цепи, как указывалось, равна числу реакций (циклов), возникающих вследствие первичного вступления в реакцию одной молекулы промежуточного продукта. Чаще всего промежуточный продукт представлен атомами или радикалами, которые следует считать молекулами особого вида. Вступление одной молекулы промежуточного продукта в первую реакцию (или в первый цикл) дает в среднем ω новых молекул промежуточного продукта. Вступив снова в реакцию, они дают ω^2 молекул того же продукта и т. д. Для простых, не разветвленных цепных реакций, значение ω может быть только меньше или равным единице, так как величина ω одновременно есть вероятность того, что неразветвленная цепь не обрывается на данном звене, а образует в этом звене одну новую активную молекулу, которая дает начало новому звену.

Таким образом, общее число реакций, т. е. длина цепи

$$l = 1 + \omega + \omega^2 + \omega^3 + \ldots = \frac{1}{1-\omega} \qquad \text{(VIII, 1)}$$

Если $\omega = 1$, то вступление в реакцию одной активной частицы приводит к генерации также одной активной частицы. Длина цепи при этом будет, как видно из выражения (VIII, 1), равна бесконечности, а процесс — стационарным. Если же $\omega < 1$, то, очевидно, процесс будет затухающим и длина цепи l при этом, как видно из равенства (VIII, 1), будет больше единицы ($l > 1$).

Длину цепи можно определить и как отношение скорости образования продукта реакции к скорости убывания активных частиц. Легко видеть, что это определение не противоречит данному выше. Действительно, пусть за промежуток времени Δt образовалось Δa молекул конечного продукта. При этом наблюдалась убыль Δn молекул промежуточного продукта. Согласно последнему определению длина цепи

$$l = \frac{\Delta a}{\Delta n} \qquad \text{(VIII, 2)}$$

Если процесс цепной, то происходит хотя бы частичная регенерация промежуточного продукта, т. е.

$$\Delta n = \Delta n' - \Delta n'' \qquad \text{(VIII, 3)}$$

где Δn — наблюдаемая убыль молекул промежуточного продукта; $\Delta n'$ — первичная убыль молекул того же продукта; $\Delta n''$ — число регенерированных молекул промежуточного продукта.

Подставив выражение (VIII, 3) в уравнение (VIII, 2), получим

$$l = \frac{\Delta a}{\Delta n' - \Delta n''} \qquad \text{(VIII, 4)}$$

Разделим числитель и знаменатель выражения (VIII, 4) на $\Delta n'$. При этом

$$\frac{\Delta a}{\Delta n'} = 1 \qquad \text{(VIII, 5)}$$

так как чаще всего одной погибшей молекуле промежуточного продукта соответствует одна молекула конечного продукта. Отношение

$$\frac{\Delta n''}{\Delta n'} = \omega \qquad \text{(VIII, 6)}$$

показывает число молекул промежуточного продукта, возникающих в результате гибели одной молекулы промежуточного продукта. Подставив выражения (VIII, 5) и (VIII, 6) в уравнение (VIII, 4), получим ранее выведенное соотношение (VIII, 1).

Как мы видели выше, существуют цепные реакции, в которых гибель одной активной частицы приводит к возникновению большего числа активных частиц. Это так называемые *разветвленные цепные процессы.* Для них $\omega > 1$ и, следовательно, выражение (VIII, 1) к этому типу процессов неприменимо. Однако можно воспользоваться выражением (VIII, 4), так как при $\Delta n'' > \Delta n'$ величина $I < 0$. Отрицательные значения I не имеют физического смысла, но они указывают на разветвленный цепной процесс, протекающий с самоускорением.

Если $\omega > 1$, то абсолютное значение величины I

$$|I| = \frac{1}{\omega - 1} \qquad \text{(VIII, 7)}$$

дает уже не длину цепи, а длину ветви, т. е. число первичных элементарных реакций μ, которые произойдут до момента разветвления, когда количество активного продукта возрастет на одну частицу. Это подтверждается выражением (VIII, 4). Записав абсолютное значение I

$$|I| = \frac{\Delta a}{\Delta n'' - \Delta n'} \qquad \text{(VIII, 8)}$$

увидим, что при $\Delta n'' - \Delta n' = 1$

$$|I| = \Delta a \qquad \text{(VIII, 9)}$$

т. е. значение $|I|$ соответствует числу молекул конечного продукта, образующегося к моменту разветвления, когда возникает одна частица промежуточного продукта. В общем случае в разветвленных процессах наряду с реакциями, в которых появляется вместо одной вступившей в реакцию молекулы две или более молекул промежуточного продукта, возможна простая регенерация, когда взамен одной вступившей в реакцию молекулы регенерируется только одна молекула промежуточного продукта. Длина

ветви показывает, сколько простых регенераций происходит в среднем между двумя разветвлениями. Чем чаще встречаются разветвления, тем короче длина ветви. При сплошь разветвленной цепи $\omega = 2$, а длина ветви становится равной единице.

§ 3. Кинетика неразветвленных цепных реакций

Если в выражении (VIII, 2) величины Δa и Δn определять для $\Delta t = 1$, то

$$\Delta a = v \qquad \text{(VIII, 10)}$$

т. е. скорости реакции. Подставив уравнение (VIII, 10) в выражение (VIII, 2), найдем, что

$$v = I\,\Delta n \qquad \text{(VIII, 11)}$$

Таким образом, если каким-нибудь способом можно определить длину цепи и число молекул активного продукта, образующихся в единицу времени, то можно легко найти и скорость химической реакции. Все величины, входящие в правую часть равенства, являются функцией времени. После некоторой задержки, в течение которой происходит зарождение цепей, реакция протекает спокойно с постепенно уменьшающейся скоростью, так как по мере уменьшения концентрации реагирующих веществ уменьшается число столкновений и, следовательно, величины I и Δn.

Длину цепи и количество образующихся активных частиц в единицу времени особенно легко определить для простых цепных фотохимических реакций. Длина цепи для этих реакций равна числу молекул образовавшихся конечных продуктов, отнесенных к одному поглощенному кванту света, а количество образующихся активных частиц в единицу времени можно определить, зная число поглощенных световых квантов в единицу времени и уравнение реакции первичного фотохимического процесса. Например, для рассмотренного выше фотохимического синтеза хлористого водорода из хлора и водорода первичный фотохимический процесс поглощения светового кванта приводит к появлению двух активных частиц — двух атомов хлора.

Скорость простых цепных реакций обычно подчиняется простым кинетическим уравнениям, но часто из-за больших значений длины цепи константы скорости таких реакций имеют аномально высокое значение.

Для расчета реакций такого типа широко применяют принцип стационарности Боденштейна. Хотя вывод кинетических уравнений и не представляет большой трудности, сложность расчета заключается в том, что в подавляющем большинстве случаев, как уже говорилось, детальный механизм реакции неизвестен. Практически не существует метода составления схемы цепной реакции, однозначно удовлетворяющего эмпирически найденному кинети-

ческому уравнению реакции. Обычно сначала составляют вероятную схему, а полученное из нее уравнение реакции сравнивают затем с данными опыта. Рассмотрим некоторые примеры таких реакций.

Реакция образования фосгена

$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2 \qquad (а)$$

протекает как неразветвленная цепная реакция. Эта реакция обратима, но при небольших степенях превращения она протекает со скоростью, определяющейся приближенно уравнением для необратимой реакции вида

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[CO][Cl_2]^{3/2} \qquad (VIII, 12)$$

Это уравнение можно получить, предположив следующий механизм реакции. Первичным процессом зарождения цепи является бимолекулярная реакция диссоциации хлора

$$Cl_2 + M \xrightarrow{k} 2Cl + M \qquad (б)$$

Здесь M — любая частица (Cl_2, CO или постороннего газа), при столкновении с которой происходит передача энергии, достаточной для диссоциации молекулы хлора. Затем протекают реакции развития цепи

$$CO + Cl \xrightarrow{k} COCl\cdot \qquad (в)$$

$$COCl\cdot + Cl_2 \xrightarrow{k_2} COCl_2 + Cl \qquad (г)$$

в результате которых регенерируются прореагировавшие первоначально атомы хлора. Кроме того, происходит реакция распада радикала COCl·

$$COCl\cdot \xrightarrow{k_4} CO + Cl \qquad (д)$$

в результате чего концентрация атомов хлора становится более высокой, чем концентрация радикалов COCl·. Это приводит к тому, что рекомбинация активных частиц происходит главным образом за счет атомов хлора, которые рекомбинируют в результате тройных столкновений

$$Cl + Cl + M \xrightarrow{k_5} Cl_2 + M \qquad (е)$$

Скорость образования фосгена согласно реакции (г) запишется следующим образом:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_3[COCl\cdot][Cl_2] \qquad (VIII, 13)$$

Для определения концентрации радикала $COCl\cdot$ напишем уравнения скоростей образования атомного хлора и радикала $COCl\cdot$

$$\frac{d[Cl]}{dt} = k_1[Cl_2][M] + k_3[COCl\cdot][Cl_2] + k_4[COCl\cdot] - k_2[Cl][CO] - k_5[Cl]^2[M] \quad \text{(VIII, 14)}$$

$$\frac{d[COCl\cdot]}{dt} = k_2[Cl][CO] - k_3[COCl\cdot][Cl_2] - k_4[COCl\cdot] \quad \text{(VIII, 15)}$$

Через некоторое время после того, как процесс станет стационарным, можно положить согласно принципу Боденштейна

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d[COCl\cdot]}{dt} = 0$$

Сложив при этом условии уравнения (VIII, 14) и (VIII, 15), получим

$$k_1[Cl_2][M] = k_5[Cl]^2[M] \quad \text{(VIII, 16)}$$

откуда

$$[Cl] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}[Cl_2]} \quad \text{(VIII, 17)}$$

Из выражения (VIII, 15), с учетом стационарности, будем иметь

$$[COCl\cdot] = \frac{k_2[Cl][CO]}{k_3[Cl_2] + k_4} \quad \text{(VIII, 18)}$$

или, подставив в это выражение концентрацию атомов хлора из уравнения (VIII, 17), получим

$$[COCl\cdot] = \frac{k_2[CO]\sqrt{\frac{k_1}{k_5}[Cl_2]}}{k_4 + k_3[Cl_2]} \quad \text{(VIII, 19)}$$

Подставив значение $[COCl\cdot]$ в уравнение (VIII, 13), найдем

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k_2k_3[CO]\sqrt{\frac{k_1}{k_5}[Cl_2]^3}}{k_4 + k_3[Cl_2]} \quad \text{(VIII, 20)}$$

Это уравнение примет вид приведенного выше эмпирического уравнения (VIII, 12), если

$$k_4 \gg k_3[Cl_2] \quad \text{(VIII, 21)}$$

т. е. если допустить, что реакция (д) течет во много раз быстрее реакции (е). Это допущение вполне оправдано, так как реакция (е) требует заметной энергии активации и протекает не при каждом столкновении, а радикал $COCl\cdot$ сравнительно неустойчив.

Длина цепи для реакции синтеза фосгена согласно определению и с учетом неравенства (VIII, 21)

$$l = \frac{k_3 [COCl\bullet][Cl_2]}{k_1 [Cl_2][M]} = \frac{k_3 [COCl\bullet]}{k_1 [M]} = \frac{k_2 k_3}{k_1 \sqrt{k_1 k_5}} \cdot \frac{[CO]\sqrt{[Cl_2]}}{[M]} \quad \text{(VIII, 22)}$$

§ 4.* Термический крекинг углеводородов

Интересной цепной реакцией, имеющей большое практическое значение, является реакция термического крекинга углеводородов. Для вывода уравнения кинетики этой реакции можно исходить или из знания конкретного механизма ее, т. е. знания всех элементарных процессов, из которых складывается весь процесс в целом, или из некоторых общих качественных соображений, согласующихся с опытом. Первый путь практически невозможен, так как за исключением некоторых реакций в разреженных пламенах (см. гл. IV, § 8), детальный механизм подавляющего большинства химических реакций неизвестен. Поэтому реальным является только второй путь.

К выводу кинетического уравнения термического крекинга углеводородов можно подойти, как это было показано Г. М. Панченковым и В. Я. Барановым, руководствуясь двумя соображениями о характере протекающих процессов, которые приводят к формально одинаковому типу окончательного уравнения.

Реакцию термического крекинга в общем виде, если об ее кинетике судить по общему превращению исходного вещества, согласно сказанному в гл. I, § 15 можно записать следующим образом:

$$A \longrightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_n A_n$$

Предположим, что наиболее медленной стадией является реакция взаимодействия молекул исходных веществ с радикалами, возникающими в процессе реакции и имеющими небольшую массу. Тогда скорость реакции термического крекинга определяется выражением

$$v = k [R][A] \quad \text{(VIII, 23)}$$

Здесь k — константа скорости реакции крекинга, а $[R]$ и $[A]$ — соответственно концентрация радикалов и исходного вещества.

Но не исключен и другой механизм протекания процесса. Скорость процесса может определяться медленными реакциями образования свободных радикалов. Если учесть, что возникающие свободные радикалы при достаточно больших давлениях (при которых проводится крекинг) легко гибнут, а скорость возникновения радикалов в результате распада исходных молекул мала из-за высокой энергии активации этого процесса ($E \approx 70$ *ккал*), то скорость крекинга будет определяться скоростью этих двух процессов — процесса распада исходных молекул на свободные радикалы и процесса взаимодействия радикалов с исходными молекулами, т. е.

$$v_1 = k [A] + k_2 [R][A] \quad \text{(VIII, 24)}$$

Концентрацию радикалов, входящую в выражения (VIII, 23) и (VIII, 24) можно найти, пользуясь принципом стационарности, из рассмотрения процессов, приводящих к возникновению и гибели радикалов. Радикалы могут возникать в результате трех процессов: бимолекулярных столкновений исходных молекул, мономолекулярного распада исходных молекул и регенерации их в результате реакции с исходными молекулами. Гибель радикалов обусловлена реакцией взаимодействия их с молекулами исходного вещества и рекомбинацией. Первая реакция приводит к возникновению радикалов с бо́льшим молекулярным весом, которые в результате регенерации радикала с меньшим молекулярным весом превращаются в конечные продукты (например, алкены, если

исходные продукты — алканы). Второй процесс маловероятен из-за большой концентрации исходных продуктов.

Скорость реакции образования радикалов, если учесть процессы их зарождения и гибели, равна

$$v_2 = k_3[A]^2 + k_1[A] - k_4[A][R] \qquad \text{(VIII, 25)}$$

где k_3 и k_1 — константы скоростей зарождения радикалов в результате бимолекулярных столкновений и мономолекулярного распада:

$$k_4 = k_5 - k \qquad \text{(VIII, 26)}$$

Здесь k_5 — константа скорости регенерации радикалов в результате их взаимодействия с исходным веществом, а k — константа скорости их гибели в результате этой реакции.

Согласно принципу стационарности спустя некоторое время после начала процесса

$$v_2 = 0 \qquad \text{(VIII, 27)}$$

При этом условии из равенства (VIII, 25) получим:

$$[R] = \frac{k_3}{k_4}[A] + \frac{k_1}{k_4} \qquad \text{(VIII, 28)}$$

Подставив выражение (VIII, 28) в уравнение (VIII, 23) или (VIII, 24), получим:

$$v_1 = k'[1 - k_3'[A]][A] \qquad \text{(VIII, 29)}$$

где $k' = k(k_1/k_4)$, а $k_3' = k_3/k_4$ [подстановка в уравнение (VIII, 23)] или $k' = k_1 + k_2(k_1/k_4)$ и $k_3' = k_2k_3/(k_1k_4 + k_2k_1)$ [подстановка в уравнение (VIII, 24)].

Решить вопрос, какому из уравнений следует отдать предпочтение, можно только после детального изучения механизма термического крекинга. Для решения практических задач вполне достаточно уравнения (VIII, 29).

Если реакция образования радикалов в результате бимолекулярных столкновений исходных молекул не играет существенной роли, т. е. k_3 очень мало, то первым слагаемым в правой части равенства (VIII, 28) можно пренебречь. Тогда

$$[R] = \frac{k_1}{k_4} \qquad \text{(VIII, 30)}$$

Выражение (VIII, 29) становится кинетическим уравнением реакции первого порядка

$$v_1 = k'[A] \qquad \text{(VIII, 31)}$$

Это возможно, если крекинг протекает при малых давлениях, и опытные данные подтверждают этот вывод.

Если же можно пренебречь реакцией мономолекулярного распада исходных молекул на радикалы, т. е. если k_1 очень мала, то из выражения (VIII, 28) получим:

$$[R] = \frac{k_3}{k_4}[A] \qquad \text{(VIII, 32)}$$

При этом уравнение для скорости термического крекинга (VIII, 29) переходит в кинетическое уравнение реакции второго порядка:

$$v_1 = k'k_3[A]^2 \qquad \text{(VIII, 33)}$$

Уравнение такого вида справедливо для термического крекинга при невысоких температурах.

Опыт показывает, что кинетика термического крекинга, проводимого при давлениях от 1 до 50 *атм* при температурах 500—600 °С, достаточно точно описывается уравнением (VIII, 29).

§ 5. Разветвленные цепные реакции

Если происходит разветвление цепей и если число новых цепей, возникающих в короткий период времени, больше числа обрывающихся цепей, то скорость реакции быстро увеличивается и может произойти взрыв, хотя температура и не повышается настолько, чтобы был возможен тепловой взрыв. Опыт показывает, что переход реакции во взрывной режим возможен только при вполне определенных давлениях (или концентрациях) и температурах реагирующей смеси. При данной температуре существуют пределы давлений, в области которых возможен взрыв или самовоспламенение.

Реакции, в процессе которых при определенных давлениях происходит самовоспламенение, были известны давно благодаря очень своеобразным свойствам, хотя механизм этих реакций объяснен сравнительно недавно, главным образом в работах Н. Н. Семенова и его сотрудников. Еще Фуркруа в 1788 г. обнаружил, что чистый кислород при обычной температуре и нормальном давлении не взаимодействует с фосфором, который при тех же условиях энергично окисляется воздухом. Лабиладьер (1877) нашел, что при атмосферном давлении фосфористый водород не воспламеняется при соприкосновении с воздухом, а после понижения давления происходит взрыв. Позже эти явления изучались Вант-Гоффом. Подобные явления были обнаружены Жубером (1874), который изучал окисление мышьяка и серы, Фриделем и Ладенбургом (1871), рассматривавшими окисление кремнистого водорода. Первыми серьезное внимание на эти реакции обратили Н. Н. Семенов с сотрудниками, вновь изучившие реакцию окисления фосфора кислородом и установившие для этой реакции существование не только верхнего, но и нижнего предела самовоспламенения. Н. Н. Семенов рассматривал процессы такого типа как реакции с разветвленными цепями и показал, какую важную роль играет дезактивация (гибель) активных частиц на стенках и в объеме, вследствие чего скорость реакции оказывается зависящей от размеров сосуда. Два предела взрываемости были установлены для смесей с кислородом таких соединений, как фосфористый водород, сера, сероводород, сероуглерод.

Открытие нижнего предела самовоспламенения смеси фосфора с кислородом [Харитон, Вальта, Семенов (1926)] послужило толчком к изучению разветвленных цепных реакций. Указанные авторы обнаружили, что идущее весьма интенсивно горение паров фосфора в кислороде полностью прекращается при понижении парциального давления кислорода ниже некоторого предельного значения, равного $\sim 0{,}05$ *мм рт. ст.* (нижнее критическое давление самовоспламенения). Достаточно было ничтожного повышения давления (на 0,01 *мм рт. ст.*), чтобы снова произошла вспышка. При давлении на 0,01 *мм рт. ст.* ниже критического смесь могла существовать сколь угодно долго. Подробное исследование этого яв-

ления показало, что критическое парциальное давление кислорода зависит от давления паров фосфора, от диаметра сосуда и от присутствия инертного газа. Было показано, что разбавление реакционной смеси инертным газом снижает критическое давление.

Наличие пределов самовоспламенения и взрываемости было объяснено после разработки теории разветвленных цепных реакций. Подробно этот вопрос рассмотрен ниже, а качественно наблюдаемое явление можно объяснить следующим образом. При низких давлениях, меньших нижнего критического давления, среднее число актов обрыва цепей превышает число актов разветвления цепей, и горение становится невозможным.

При давлениях выше нижнего предела вероятность обрыва цепей уменьшается, так как из-за столкновений частиц уменьшается вероятность достижения активными частицами стенок сосуда. Добавление инертного газа и увеличение диаметра сосуда затрудняют диффузию активных центров к стенкам. В результате уменьшается скорость реакций обрыва, что приводит к понижению критического парциального давления кислорода на пределе.

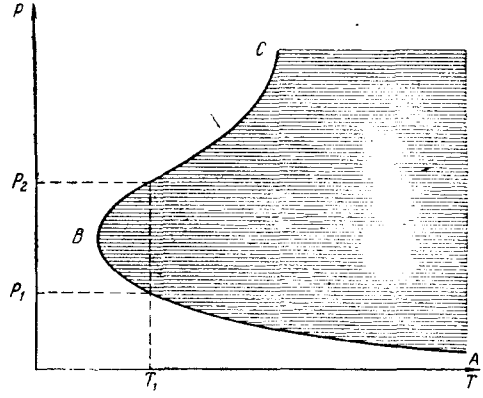


Рис. VIII, 3. Пределы самовоспламенения и взрываемости.

Как было сказано, при повышении давления наблюдается второе критическое давление, выше которого воспламенение становится невозможным. При этом вновь среднее число актов обрыва цепей начинает превышать число актов разветвления цепей. Но обрыв цепей происходит уже не на стенках, а в объеме в результате тройных столкновений.

Если построить зависимость давления, при котором происходит воспламенение, от температуры, то во многих случаях кривая выглядит так, как показано на рис. VIII, 3. Вся область, расположенная слева от кривой ABC, соответствует условиям, при которых самовоспламенение невозможно. Процесс самовоспламенения газовой смеси возможен только в заштрихованной области. При некоторой заданной температуре T_1, как видно из рисунка, существует нижний предел давления P_1, ниже которого самовоспламенение невозможно, и верхний предел давления P_2, выше которого самовоспламенение также невозможно.

Величина P_1 убывает с повышением температуры по закону $e^{E_1/RT}$. Значение P_1 зависит от обработки материала сосуда, диаметра сосуда, состава смеси. Величина E имеет, в случае малого выхода, порядок 10^4 *кал/моль*. Положение точки B, так называемого мыса полуострова самовоспламенения, зависит от этих же параметров, и она может смещаться в зависимости от температуры. Величина P_2 растет с повышением температуры по закону $e^{-E_2/RT}$. Значение E_2 для реакции окисления водорода равно 18 000 *кал/моль*. Величина P_2 очень мало зависит от величины поверхности, диаметра и формы сосуда.

Важной характеристикой цепных процессов является так называемый *период индукции* τ, который, строго говоря, характеризует время, в течение которого концентрация промежуточного продукта (активных центров реакции) увеличивается в e раз. На практике под периодом индукции понимают условную величину — время, в течение которого скорость процесса переходит от незначительной неизмеримой величины к очень большой измеримой величине. Обычно из-за лавинообразного нарастания скорости процесс вначале развивается медленно, а через определенный промежуток времени начинает идти с большой и все возрастающей скоростью.

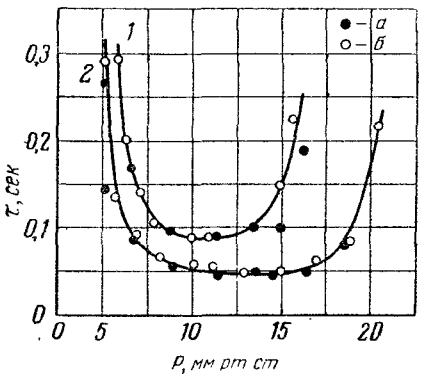


Рис. VIII, 4. Зависимость периода индукции от давления для реакции $H_2 + O_2$ при 442 °С:

1 — мольная доля O_2 равна 0,33; *2* — мольная доля O_2 равна 0,5. *а* — опытные данные; *б* — расчетные данные.

Зависимость периода индукции от давления для реакции $H_2 + O_2$ при двух различных концентрациях кислорода показана на рис. VIII, 4.

Зависимость периода индукции от давления или концентрации смеси (при средних значениях P) может быть описана приближенным уравнением, выведенным Н. С. Акуловым:

$$\tau = \frac{\tau_0}{(P - P_1)(P_2 - P)} \qquad \text{(VIII, 34)}$$

где τ_0 — постоянная; P_1 и P_2 — пределы давлений, при которых происходит самовоспламенение.

Из уравнения следует, что при $P < P_1$ или $P > P_2$ параметр τ отрицателен. В этом случае, как показывают опыт и теория, процесс будет затухающим ($\omega < 1$; $l > 0$). В области $P_1 < P < P_2$ будем иметь $\tau > 0$, и процесс будет протекать с самоускорением ($\omega > 1$; $l < 0$). Период индукции становится равным бесконечности при давлениях $P = P_1$ и $P = P_2$. Эти давления и определяют пределы перехода реакции во взрывную. Следовательно, условие пределов самовоспламенения эквивалентно условию $\tau = \infty$.

Опыт показывает, что в ряде случаев наблюдается не два, а три предела самовоспламенения, или взрываемости. Например, на рис. VIII, 5 показаны пределы самовоспламенения для реакции окисления сероводорода (теоретическая кривая и экспериментальные точки для $R_0 = 4{,}6$ *мм* и мольной доли O_2, рав-

ной 0,6). Ветвь AB соответствует нижнему (первому) пределу самовоспламенения, ветвь BC — верхнему (второму) пределу самовоспламенения и CD — третьему пределу самовоспламенения. После перехода через этот третий предел снова начинается интенсивное самовоспламенение. В большинстве случаев третий предел имеет чисто тепловую природу (см. стр. 43, «Тепловой взрыв»). В некоторых случаях и, в частности, в реакции окисления водорода, третий предел имеет цепной характер, т. е. самовоспламенение происходит не в результате ускорения реакции в силу саморазогрева, а вследствие развития разветвленных цепных реакций. Величина третьего предела по давлению P_3 для реакции окисления водорода растет с понижением температуры по закону $e^{E_3/RT}$ и зависит от обработки сосуда так же, как и медленная реакция ниже предела. Положение точки C также зависит от характера обработки сосуда.

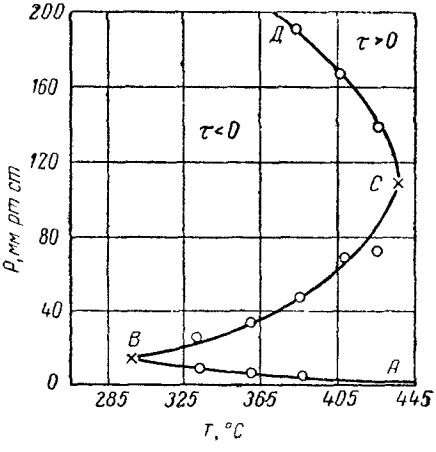


Рис. VIII, 5. Пределы самовоспламенения для реакции окисления сероводорода.

Теоретически можно показать (теория этого вопроса сложна, поэтому останавливаться на ней не будем), что третий предел как цепной возможен в тех случаях, когда на стенках реакционного сосуда возможна не только гибель свободных радикалов, но и образование новых свободных радикалов в результате реакции свободных радикалов с адсорбированными молекулами, и, кроме того, тогда, когда при высоких давлениях оказываются возможными такие тройные соударения, которые приводят к зарождению цепей.

Следует отметить, что понятие *пределы взрыва* применяется в трех различных значениях. Во-первых, о пределах взрыва говорят тогда, когда определяется то давление (при определенной температуре), ниже которого не может произойти самопроизвольный взрыв. В этом случае взрыв имеет чисто тепловую природу. При экзотермической реакции может наступить такое состояние, когда отвод тепла из реагирующей системы будет меньше, чем теплота химической реакции. Это будет приводить к возрастанию температуры реагирующей системы и к резкому нарастанию скорости химической реакции по закону $k = ce^{-E/RT}$. Такое тепловое самоускорение реакции приведет к взрыву.

Во-вторых, необходимо отличать пределы взрыва, наблюдаемые как концентрационные пределы, имеющие цепную природу, только что рассмотренные нами. В этом случае отмечаются два предела самовоспламенения или, в более общем случае, как это было сказано выше, три предела самовоспламенения и взрыва. Третий предел самовоспламенения может иметь иногда тепловой характер.

В-третьих, в технической литературе под верхним и нижним пределом взрыва подразумевают предельные концентрации при наличии импульса извне. Очевидно, что вне концентрационных пределов при постороннем источнике воспламенения взрыв не сможет распространяться по смеси, находящейся при заданных давлении и температуре. Когда же взрыв может произойти, то возникновение его в одной из точек не будет еще означать возможность распространения его по всему объему. Существенную роль при этом будут играть условия распространения пламени. Взрыв возникает в ограниченном пространстве, в котором находится источник, вызывающий зажигание (искра, нагретая проволочка). Следовательно, в этом ограниченном пространстве оказываются соблюденными все условия (концентрация, давление и температура), при кото-

рых возможен *цепной взрыв*. Но во всем остальном пространстве температура ниже, чем это необходимо для осуществления цепного взрыва, поэтому реакции не идут. Они могут начаться в результате распространения пламени от места зажигания благодаря теплопередаче от горящего слоя к граничащему с ним негорящему слою и благодаря возрастанию давления, вызванному горением. Вследствие повышения температуры и происходит самовоспламенение слоя, граничащего со слоем горящего газа.

Цепной процесс вне пределов концентраций, температур и давлений, необходимых для самовоспламенения и взрыва, вообще говоря, возможен, но он будет затухающим.

§ 6.* Кинетика разветвленных цепных реакций

Рассмотрим кинетический расчет разветвленных цепных реакций на примере достаточно хорошо изученной реакции окисления водорода. Эта реакция рассмотрена во многих работах, и в настоящее время на основании работ главным образом Льюиса, Эльбе и Семенова ее считают состоящей из следующих последовательных элементарных химических процессов:

$$\left.\begin{aligned} H_2 + O_2 &\longrightarrow 2OH\cdot \\ H_2 + M &\longrightarrow 2H + M \\ O_2 + O_2 &\longrightarrow O + O_3 \end{aligned}\right\}\ \text{Зарождение цепи}$$

$$OH\cdot + H_2 \longrightarrow H_2O + O \quad \text{Продолженяе цепи}$$

$$\left.\begin{aligned} H + O_2 &\longrightarrow OH\cdot + O \\ O + H_2 &\longrightarrow OH\cdot + H \end{aligned}\right\}\ \text{Разветвление цепи}$$

$$\left.\begin{aligned} H &\xrightarrow{\text{стенка}} \cdot\tfrac{1}{2}H_2 \\ OH\cdot &\xrightarrow{\text{стенка}} H_2O_2 \end{aligned}\right\}\ \text{Обрыв цепей на стенке}$$

$$H + O_2 + M \longrightarrow HO_2\cdot + M \quad \text{Обрыв цепей в объеме}$$

$$HO_2\cdot \xrightarrow{\text{стенка}} \left\{\begin{aligned} &\tfrac{1}{2}H_2O_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \\ &\tfrac{1}{2}H_2O + \tfrac{3}{4}O_2 \end{aligned}\right.$$

$$\left.\begin{aligned} HO_2\cdot + H_2 &\longrightarrow H_2O_2 + H \\ HO_2\cdot + H_2O &\longrightarrow H_2O_2 + OH\cdot \end{aligned}\right\}\ \text{Продолжение цепи через малоактивный радикал}$$

Образование в результате реакции атомов водорода и кислорода, а также образование свободного гидроксила было доказано непосредственным экспериментом, участие в реакции малоактивных радикалов $HO_2\cdot$ доказано косвенными опытами. Чтобы описать развитие такого сложного процесса, необходимо знать законы изменения во времени концентраций всех индивидуальных частиц, имеющихся в системе. Такого рода задача весьма сложна, и до сего времени она не решена. Поэтому при анализе кинетики приходится пользоваться рядом упрощающих допущений.

Рассмотрим более простой набор элементарных реакций (табл. VIII, 1).

В этой таблице n_0 — концентрации H_2 и O_2; n_1 — концентрация атомного кислорода; n_2 — концентрация атомного водорода; n_3 — концентрация гидроксила. Буквой s обозначена удельная поверхность реакционного сосуда. Концентрация воды обозначена через xn_0. Концентрации H_2, O_2 и M — третьей частицы, вызывающей дезактивацию атомного водорода, пропорциональны давлению P.

Таблица VIII, 1. **Элементарные реакции**

Процесс	Реакции	Энергия активации, *кал/моль*	Выражение для скорости реакции
Зарождение цепи	$H_2+O_2 \longrightarrow 2OH\bullet$	45 000	$2k_0n_0^2$ *
Продолжение цепи	$OH\bullet+H_2 \longrightarrow H_2O+H$	$<14\,000$	$a_3n_3 = k_3Pn_3$
Разветвление цепи	$H+O_2 \longrightarrow OH\bullet+O$	$>20\,000$	$a_2n_2 = k_2Pn_2$
	$O+H_2 \longrightarrow OH\bullet+H$	$<9\,000$	$a_1n_1 = k_1Pn_1$
Обрыв цепи	$H+O_2+M \longrightarrow HO_2\bullet+M$	≈ 0	$a_4n_2 = k_4P^2n_2$
	$H \xrightarrow{\text{стенка}} {}^1/_2H_2$	$<8\,000$	$a_5n_2 = k_5sn_2$

* Коэффициент 2 появляется потому, что константа скорости относится к продукту ОН•, а на каждую молекулу H_2 (или O_2) получаются два радикала ОН•.

В выражениях для скоростей реакции применено обозначение a_in_i, где n_i — концентрация активного продукта; a_i — величина, которая определяет скорость реакции этого продукта в данных условиях. Эта величина при $n_i = 1$ равна k_i — константе скорости реакции в заданных условиях, умноженной на давление исходной смеси (при заданном составе смеси), пропорциональное концентрации реагирующего с активным веществом продукта или продуктов в степени, отвечающей стехиометрическому уравнению.

Наиболее медленным процессом, определяющим скорость реакции окисления водорода, является реакция между атомами водорода и кислородом, как требующая наибольшей энергии активации. Скорость образования воды согласно принятой схеме будет

$$\frac{dn_0x}{dt} = a_3n_3 = k_3Pn_3 \qquad \text{(VIII, 35)}$$

Водородные атомы будут накапливаться в системе быстрее, чем атомы кислорода и свободные гидроксилы, и реакции обрыва цепей будут происходить главным образом за счет водородных атомов.

Для скорости образования атомных кислорода и водорода и гидроксила можно написать следующие уравнения:

$$\frac{dn_1}{dt} = a_2n_2 - a_1n_1 \qquad \text{(VIII, 36)}$$

$$\frac{dn_2}{dt} = a_3n_3 + a_1n_1 - a_2n_2 - a_4n_2 - a_5n_2 \qquad \text{(VIII, 37)}$$

$$\frac{dn_3}{dt} = 2k_0n_0^2 + a_1n_1 + a_2n_2 - a_3n_3 \qquad \text{(VIII, 38)}$$

Для упрощения расчетов можно предположить, что в некотором интервале времени концентрации гидроксила и атомов кислорода становятся стационарными, т. е.

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_3}{dt} = 0 \qquad \text{(VIII, 39)}$$

Решив систему уравнений (VIII, 36 — VIII, 38) с учетом равенства (VIII, 39), все концентрации активных частиц можно выразить через концентрации атомного водорода n_2 и исходных веществ.

Сложив выражения (VIII, 36) и (VIII, 38), получим

$$n_3 = \frac{2}{a_3}\left(k_0 n_0^2 + a_2 n_2\right) \qquad \text{(VIII, 40)}$$

Подставив выражение (VIII, 40) в уравнение (VIII, 38), будем иметь

$$n_1 = \frac{a_2 n_2}{a_1} \qquad \text{(VIII, 41)}$$

Подставив уравнение (VIII, 40) и равенство (VIII, 41) в выражение (VIII, 37), получим

$$\frac{dn_2}{dt} = 2k_0 n_0^2 + \left(2a_2 - a_4 - a_5\right) n_2 \qquad \text{(VIII, 42)}$$

или, положив

$$2a_2 - a_4 - a_5 = \varphi \qquad \text{(VIII, 43)}$$

можно записать, что

$$\frac{dn_2}{dt} = 2k_0 n_0^2 - \varphi n_2 \qquad \text{(VIII, 44)}$$

Решением этого дифференциального уравнения будет

$$n_2 = \frac{2k_0 n_0^2}{\varphi}\left(e^{\varphi t} - 1\right) \qquad \text{(VIII, 45)}$$

Подставим выражение (VIII, 45) в уравнение (VIII, 40) и затем полученное выражение в уравнение (VIII, 35). Тогда

$$\frac{dn_0 x}{dt} = a_3 n_3 = \frac{2k_0 n_0^2}{a_3 \varphi}\left[2a_2 e^{\varphi t} - 2a_2 + \varphi\right] \qquad \text{(VIII, 46)}$$

Пользуясь выражением для скоростей процессов (см. табл. VIII, 1), подставим в уравнение (VIII, 43) a_i как функции P. Тогда

$$\varphi = 2k_2 P - k_4 P^2 - k_5 s \qquad \text{(VIII, 47)}$$

Полученное выражение можно записать так:

$$\varphi = (P - P_1)(P_2 - P) \qquad \text{(VIII, 48)}$$

где P_1 и P_2 — корни квадратного уравнения

$$k_4 P^2 - 2k_2 P + k_5 s \qquad \text{(VIII, 49)}$$

Решив это квадратное уравнение, получим

$$P_2 = \frac{k_2 + \sqrt{k_2^2 - 4k_4 k_5 s}}{2k_4} \qquad \text{(VIII, 50)}$$

$$P_1 = \frac{k_2 - \sqrt{k_2^2 - 4k_4 k_5 s}}{2k_4} \qquad \text{(VIII, 51)}$$

В интервале давлений от P_1 до P_2 величина φ положительна, вне этого интервала — отрицательна. При отрицательном значении φ концентрация n_2 и, следовательно, скорости реакции не могут быстро увеличиваться, так как из выражения (VIII, 43) видно, что в этом случае реакции обрыва доминируют над реакциями разветвления.

При $\varphi = 0$ решение уравнения (VIII, 44) дает

$$n_2 = 2k_0 n_0^2 t \qquad \text{(VIII, 52)}$$

а уравнение (VIII, 49) после подстановки в него выражения (VIII, 40) с учетом равенства (VIII, 52) примет вид

$$\frac{dn_0 x}{dt} = 2k_0 n_0^2 (1 + 2a_2 t) \qquad \text{(VIII, 53)}$$

Из уравнения (VIII, 53) видно, что реакция становится самоускоряющейся. Условие $\varphi = 0$, таким образом, является условием перехода реакции от медленной к самоускоряющейся. В области $\varphi > 0$ реакция будет протекать как самоускоряющаяся, причем самоускорение ее тем больше, чем больше величина φ. В этом случае реакции разветвления цепей доминируют над реакциями их обрыва.

Из выражения (VIII, 53) видно, что пределы давлений P_1 и P_2, при которых реакция переходит в режим, в котором она протекает как самоускоряющаяся, зависят от температуры, так как константа скорости разветвления цепи k_2 зависит от температуры по экспоненциальному закону

$$k_2 = ke^{-E/RT} \qquad \text{(VIII, 54)}$$

Эти уравнения приближенно описывают опытные данные только при низких давлениях. В области высоких давлений появляется третий предел, наличие которого не вытекает из рассмотренной теории. При высоких давлениях следует учитывать реакции продолжения цепей через HO_2, а также возможность зарождения активных частиц на стенках реакционного сосуда.

Рассмотренный вывод кинетики процесса является приближенным не только потому, что мы упростили схему процесса, но и потому, что пользовались *методом квазистационарных концентраций*, который для данного случая недостаточно обоснован. Более строгое решение задачи можно получить, рассматривая решение системы дифференциальных уравнений (VIII, 36), (VIII, 37) и (VIII, 38) в общем виде. Такое решение возможно, но расчет получается очень громоздким.

Пользуясь уравнениями (VIII, 36) и (VIII, 37) и принципом стационарности, можно получить уравнение, характеризующее кинетику процесса с учетом выгорания исходных веществ.

Подставив в уравнение (VIII, 35) выражение (VIII, 40), получим

$$\frac{dn_0 x}{dt} = 2\left(k_0 n_0^2 - a_2 n_2\right) \qquad \text{(VIII, 55)}$$

Для упрощения расчета будем рассматривать случай низких давлений, когда $P \approx P_1$. Тогда скоростью реакции $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 \cdot + M$ можно пренебречь и, следовательно, выраженне (VIII, 42) можно записать так:

$$\frac{dn_2}{dt} = 2k_0 n_0^2 + (2a_2 - a_5) n_2 \qquad \text{(VIII, 56)}$$

Отбросив за малостью слагаемое, определяющее скорость зарождения цепей и заменив давление пропорциональной ему величиной — концентрацией кислорода, выражения (VIII, 55) и (VIII, 56) можем записать так:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_2' [O_2][H] \qquad \text{(VIII, 57)}$$

и

$$\frac{d[H]}{dt} = \left\{k_2' [O_2] - k_5 s\right\} [H] \qquad \text{(VIII, 58)}$$

Разделив выражение (VIII, 58) на уравнение (VIII, 57), получим

$$-\frac{d[H]}{d[O_2]}=\frac{k_2'[O_2]-k_5 s}{k_2'[O_2]} \qquad \text{(VIII, 59)}$$

Интегрируя это выражение, примем во внимание, что при начальной концентрации кислорода $[O_2]=[O_2]_0$ концентрация атомного водорода практически равна нулю ($[H]_0 \approx 0$). Из уравнения VIII, 59 получаем

$$[H]=[O_2]_0-[O_2]+\frac{k_5 s}{k_2}\ln\frac{[O_2]}{[O_2]_0} \qquad \text{(VIII, 60)}$$

Подставив это выражение в уравнение (VIII, 57), получим

$$-\frac{d[O_2]}{dt}=k_2'[O_2]\left\{[O_2]_0-[O_2]+\frac{k_5 s}{k_2}\ln\frac{[O_2]}{[O_2]_0}\right\} \qquad \text{(VIII, 61)}$$

Скорость реакции согласно этому уравнению вначале увеличивается, затем проходит через максимум, расположенный вблизи половины полного превращения, и уменьшается к концу реакции. Уже из вывода этого уравнения видно, что оно носит приближенный характер и справедливо лишь в некотором интервале времени.

Современная теория цепных реакций позволяет получить уравнения таких цепных процессов, для которых изменениями концентраций исходных продуктов можно пренебречь. Эти уравнения характеризуют условия начала реакции. Именно на начальных стадиях реакции проявляются рассмотренные выше явления пределов самовоспламенения. В общем случае, учитывая роль выгорания или расходования в результате реакции исходных продуктов, можно получить систему нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, решить которые довольно сложно, поэтому такие общие решения рассматривать не будем. Если же одна реакция протекает медленно, а другие — быстро, то система заменяется одним уравнением, которое легко решается.

Пусть имеется цикл превращений

$$A' \longrightarrow A'' \longrightarrow A''' \longrightarrow A' \qquad \text{(VIII, 62)}$$

Если первая реакция — медленная, а остальные протекают чрезвычайно быстро, то время развития всего цикла сводится к времени развития реакции $A' \rightarrow A''$. За это время при разветвленном процессе возникают вместо одной молекулы A′ по крайней мере две молекулы и, кроме того, одна молекула конечного продукта X. Следовательно, каждой погибшей молекуле A′ соответствует одна молекула конечного продукта X, поэтому

$$-\frac{da'}{dt}=\frac{dx}{dt} \qquad \text{(VIII, 63)}$$

где a' и x — число молекул A′ и X в единице объема в момент времени t.

Эта скорость определяет число ежесекундно развивающихся циклов. Так как время развития цикла определяется первой бимолекулярной реакцией взаимодействия активных частиц A′ с исходными молекулами A, то

$$\frac{dx}{dt}=ka'a \qquad \text{(VIII, 64)}$$

где

$$a=a_0-x \qquad \text{(VIII, 65)}$$

В последнем равенстве a_0 — исходная концентрация молекул A; x — концентрация образовавшегося конечного продукта X. Интегрируя выражение (VIII, 63), получим

$$a'=a_0'+x \qquad \text{(VIII, 66)}$$

где a' и x — соответственно концентрации активных частиц и конечных молекул в момент времени t; a'_0 — концентрация активных частиц в начальный момент времени $t = 0$.

Подставив равенства (VIII, 65) и (VIII, 66) в уравнение (VIII, 64), получим

$$\frac{dx}{dt} = k\left(a'_0 + x\right)\left(a_0 - x\right) \qquad \text{(VIII, 67)}$$

Опыт показывает, что уравнению (VIII, 67) подчиняется большое число цепных реакций. После интегрирования этого уравнения будем иметь

$$t = \frac{1}{k\left(a'_0 + a_0\right)} \ln \frac{a'_0 + x}{\left(a_0 - x\right) a''_0} \qquad \text{(VIII, 68)}$$

где $a''_0 = a'_0/a_0$.

Если $x \gg a'_0$, а $a_0 \gg a'_0$, то, пренебрегая малыми величинами, можно записать:

$$t = \frac{1}{ka_0} \ln \frac{x}{a_0 a''_0} \qquad \text{(VIII, 69)}$$

или

$$x = \alpha e^{t/\tau} \qquad \text{(VIII, 70)}$$

где

$$\tau = \frac{1}{ka_0}$$

$$\alpha = a_0 a''_0$$

Как видно из уравнения (VIII, 67), скорость такой реакции максимальна при $x = \left(a_0 - a'_0\right)/2$. Это значит, что в начале реакции идет с ускорением. На рис. VIII, 6 показан график зависимости количества конечного продукта от времени. Кривая $x = f(t)$ имеет точку перегиба.

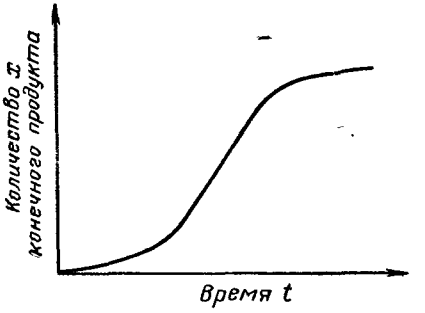


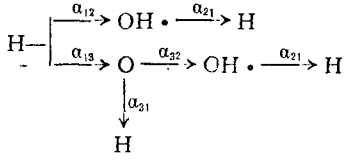
Рис. VIII, 6. Зависимость количества конечного продукта от времени для цепной химической реакции.

Концентрация атомов при разветвленных цепных реакциях может стать в десятки и сотни тысяч раз выше равновесной концентрации. Это показал В. Н. Кондратьев на примере разреженного пламени водорода при температурах значительно ниже 1000° С. Концентрация атомов водорода в таком пламени достигает 10% от общего содержания водорода в смеси. Эта концентрация в 10^5 раз больше термодинамически равновесной.

При выводе уравнения (VIII, 67) рекомбинацией промежуточных продуктов пренебрегли. Если учесть гибель промежуточных продуктов вследствие рекомбинации, то концентрация вещества A′ к концу реакции может уменьшаться, хотя количество конечного продукта будет еще увеличиваться. Соответственно в формуле (VIII, 67) будет присутствовать дополнительный отрицательный член, абсолютное значение которого увеличивается с повышением концентрации конечного продукта X. Как показал Н. Н. Семенов, такая рекомбинация достаточно точно может быть учтена только в простейших случаях методами числового интегрирования.

Уравнения (VIII, 67) и (VIII, 68) описывают кинетику самоускоряющегося процесса в продолжение всего времени его течения. Однако только на основании уравнений, рассмотренных в § 5 и § 6, можно сказать, при каких давлениях и температурах разветвленный процесс будет самоускоряющимся ($\tau > 0$) и при каких — затухающим ($\tau < 0$).

Рассмотрим еще один возможный упрощенный вывод двух пределов самовоспламенения, используя вероятностный метод, предложенный Н. С. Акуловым. С этой целью необходимо написать схему цикла так, чтобы в конце цикла регенерировался именно тот промежуточный продукт, которым обусловлено развитие этого цикла. Например, для реакции горения водорода, которую можно изобразить в виде последовательности реакций, приведенных в табл. VIII, 1, цикл схематически выглядит так:



Указанный сложный цикл состоит из трех простых циклов, каждый из которых заканчивается генерацией атомов водорода. Вероятность того, что осуществится развитие данного простого цикла, определяется произведением вероятностей α_{ij} для каждой стадии этого цикла. Так, вероятность развития первого цикла

$$\delta_1 = \alpha_{12}\alpha_{21} \qquad \text{(VIII, 71)}$$

вероятность развития второго цикла

$$\delta_2 = \alpha_{13}\alpha_{32}\alpha_{21} \qquad \text{(VIII, 72)}$$

и вероятность развития третьего цикла

$$\delta_3 = \alpha_{13}\alpha_{31} \qquad \text{(VIII, 73)}$$

Пусть $\varkappa_1$ — число молекул промежуточного продукта, который получим, если осуществится первый цикл; $\varkappa_2$ — число молекул промежуточного продукта, который мы получаем при развитии второго цикла и т. д. Тогда развитие всех простых циклов будет давать в среднем

$$\omega = \varkappa_1\delta_1 + \varkappa_2\delta_2 + \varkappa_3\delta_3 \qquad \text{(VIII, 74)}$$

молекул промежуточного продукта * (в рассматриваемом примере все $\varkappa_i$ равны единице).

Условие стационарности процесса запишется как $\omega = 1$. Это — условие перехода процесса от затухающего к самоускоряющемуся.

* В данном случае среднее значение находим как *математическое ожидание случайной величины*. Математическим ожиданием случайной величины дискретного типа называется сумма возможных ее значений, умноженных на соответствующие вероятности.

Например, самовоспламенение газовой смеси возможно, если процесс идет с нарастанием скорости, т. е. при $\omega > 1$. Поэтому условие $\omega = 1$ дает уравнение пределов самовоспламенения, т. е. позволяет установить связь между давлением P, температурой T и другими физическими параметрами, характеризующими такое состояние газовой смеси, когда при соответствующем, хотя бы незначительном изменении значений P и T может наступить самовоспламенение.

Для расчетов пределов самовоспламенения необходимо с помощью основного постулата химической кинетики найти значение α_{ij}. Чтобы учесть роль диаметра сосуда, основной постулат химической кинетики необходимо применять не путем подсчета скорости реакции в единице объема, как это обычно делается, а путем подсчета скорости данного вида реакций во всей реагирующей системе.

Пусть u — концентрация активного промежуточного продукта (например, атома водорода, как в приведенной выше схеме), наиболее медленно реагирующего с исходными, а c — концентрация всего исходного продукта, который реагирует по бимолекулярной схеме с активными молекулами промежуточного продукта. Тогда для скорости реакции (числа реагирующих молекул в единицу времени) в объеме будем иметь:

$$Z_1 = k_1 ucV \qquad \text{(VIII, 75)}$$

где V — объем реакционного сосуда.

Если считать, что активный продукт гибнет при тройных соударениях, для числа случаев гибели в объеме получим:

$$Z_2 = k_2 uc^2 V \qquad \text{(VIII, 76)}$$

Кроме того, активный продукт может гибнуть, как было сказано выше, в результате соударений активных молекул со стенками сосуда. Ежесекундное число случаев гибели на стенках

$$Z_3 = k_3 us \qquad \text{(VIII, 77)}$$

где s — величина поверхности стенок сосуда, в котором происходит реакция.

Вероятность каждой из этих реакций

$$\alpha_{il} = \frac{Z_l}{Z_1 + Z_2 + Z_3} \qquad \text{(VIII, 78)}$$

Если принять, что наиболее быстро реагирующие активные вещества (например, OH и O в приведенной выше схеме) не гибнут в объеме и на поверхности стенок вследствие непродолжительности их жизни, то $\alpha_{21} = \alpha_{32} = \alpha_{31} = 1$, так как $\alpha_{12} = \alpha_{13}$, то $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \alpha_{12}$ и, следовательно

$$\omega = (\varkappa_1 + \varkappa_2 + \varkappa_3)\,\alpha_{12} \qquad \text{(VIII, 79)}$$

Подставив в это выражение значение α_{12}, получим

$$\omega = \frac{Z_1(\varkappa_1 + \varkappa_2 + \varkappa_3)}{Z_1 + Z_2 + Z_3} \qquad \text{(VIII, 80)}$$

Зная величину ω, можно найти скорость нарастания концентрации активных центров в начальный период реакции, когда убылью исходных продуктов еще можно пренебрегать.

Действительно, полагая согласно сказанному на стр. 193, 194 $\omega = 1$, выражение (VIII, 80) можно записать так:

$$(\varkappa_1 + \varkappa_2 + \varkappa_3 - 1) Z_1 - Z_2 - Z_3 = 0 \qquad \text{(VIII, 81)}$$

Подставив в уравнение (VIII, 81) значения Z_1, Z_2 и Z_3 из выражений (VIII, 75), (VIII, 76) и (VIII, 77) и произведя преобразования, будем иметь

$$(\varkappa_1 + \varkappa_2 + \varkappa_3 - 1) k_1 c - k_2 c^2 - k_3 \frac{s}{V} = 0 \qquad \text{(VIII, 82)}$$

Для рассматриваемого случая $\varkappa_1 = \varkappa_2 = \varkappa_3 = 1$, поэтому уравнение (VIII, 82) можно записать следующим образом:

$$2k_1 c - k_2 c^2 - k_3 \frac{s}{V} = 0 \qquad \text{(VIII, 83)}$$

Так как полученное уравнение является квадратным относительно величины c, то существуют два значения концентрации, удовлетворяющие этому уравнению, а значит и исходному условию $\omega = 1$. Но это условие является условием перехода процесса от затухающего к самовоспламенению. Поэтому уравнение (VIII, 83) есть уравнение двух пределов самовоспламенения. Это уравнение дает два значения концентраций c_1 и c_2, которые ограничивают область самовоспламенения. Воспламенение или, другими словами, самоускоряющийся процесс, возможно в области концентрации $c_1 \leqslant c \leqslant c_2$. К такому же результату можно прийти путем расчета периода индукции. Согласно определению величин Z_1, Z_2 и Z_3 можно написать

$$V \frac{du}{dt} = Z_1 - Z_2 - Z_3 \qquad \text{(VIII, 84)}$$

или с учетом выражений (VIII, 75), (VIII, 76) и (VIII, 77)

$$\frac{du}{dt} = \left(k_1 c - k_2 c^2 - k_3 \frac{s}{V}\right) u = \frac{u}{\tau} \qquad \text{(VIII, 85)}$$

где

$$\tau = \frac{1}{k_1 c - k_2 c^2 - k_3 \frac{s}{V}} \qquad \text{(VIII, 86)}$$

После интегрирования будем иметь

$$u = u_0 e^{t/\tau} \qquad \text{(VIII, 87)}$$

Масштабный множитель τ в экспоненциальных функциях типа (VIII, 87) принято называть *периодом индукции*; u_0 — концентрация активных молекул в начальный момент времени $t = 0$.

Как видно из выражения (VIII, 87), период индукции — это время, в течение которого концентрация промежуточного продукта увеличивается в e раз.

В этом уравнении не учитывается скорость спонтанного зарождения активных центров, которой в большинстве случаев можно пренебречь. Рассмотрим это на следующем примере. Пусть имеются два двухатомных газа, например H_2 и O_2, находящихся в стеклянных сосудах при достаточно высокой температуре. Тогда в каждом из них устанавливается равновесие типа

$$H_2 \rightleftarrows H + H$$
$$O_2 \rightleftarrows O + O$$

После смешивания этих газов атомы O и H будут играть роль «затравок», инициирующих цепи. Кроме того, в результате дальнейшей диссоциации O_2 и H_2 могут возникать дополнительные атомы H и O. Обычно скорость этого процесса оказывается значительно меньше скорости увеличения количества атомов O и H вследствие развития цепи, и этим процессом можно пренебречь.

Чтобы найти зависимость периода индукции от температуры, необходимо учесть зависимость константы скорости бимолекулярной реакции от температуры:

$$k_1 = k_0 e^{-E/RT} \qquad \text{(VIII, 88)}$$

Энергию активации реакции гибели при соударении со стенками или при тройных соударениях можно считать равной нулю, т. е. считать, что k_1 и k_3 не зависят от температуры. После подстановки выражения (VIII, 88) в уравнение (VIII, 86) получим формулу для периода индукции, выведенную Н. С. Акуловым для средних значений c:

$$\tau = \frac{\tau_0}{(c - c_1)(c_2 - c)} \qquad \text{(VIII, 89)}$$

где $\tau_0 = k_2^{-1}$, c_1 и c_2 — корни уравнения

$$k' e^{-E/RT} c - c^2 - k'' d_0^{-1} = 0 \qquad \text{(VIII, 90)}$$

в котором $k' = k_0/k_2$, $k'' = k_3/k_2$, $d_0 = v/s$ — величина, пропорциональная диаметру сосуда.

Условие пределов самовоспламенения $\omega = 1$ эквивалентно условию $\tau = \infty$. Действительно, в этом случае из уравнения

(VIII, 87) следует, что $u = u_0$, т. е. процесс является стационарным. Таким образом, из уравнения (VIII, 89) вытекает, что существует два предела самовоспламенения. Период индукции становится равным бесконечности при концентрациях $c = c_1$ и $c = c_2$, которые могут быть найдены из уравнений (VIII, 90). Из уравнения (VIII, 90) находим, что концентрации, соответствующие двум пределам воспламенения

$$c_{12} = \frac{1}{2} k' e^{-E/RT} \pm \sqrt{k e^{-2E/RT} - 4k'' d_0^{-1}} \qquad \text{(VIII, 91)}$$

Из уравнения (VIII, 89) следует, что при $c < c_1$ или $c > c_2$ параметр τ отрицателен, т. е. процесс согласно уравнению (VIII, 87) является затухающим. В области $c_1 < c < c_2$ величина τ положительна ($\tau > 0$) и процесс будет протекать с самоускорением.

В области не слишком больших значений c формула (VIII, 89) хорошо согласуется с опытом. При малых c в формуле (VIII, 90) можно пренебречь величиной c^2 как очень малой, поэтому для концентрации, соответствующей нижнему пределу $c_{\text{нижн}}$, получим

$$c_{\text{нижн}} = \frac{k''}{k' d_0} e^{-E/RT} \qquad \text{(VIII, 92)}$$

Следует отметить, что рассмотренный вывод двух пределов относится к случаю неинтенсивной гибели активных частиц на стенках. При интенсивной гибели расчеты, проведенные впервые Н. Н. Семеновым, дают уравнение типа

$$k' e^{-E/RT} c - c^2 - k'' \tau_0^{-2} c^{-1} D = 0 \qquad \text{(VIII, 93)}$$

где D — коэффициент диффузии.

При высоких давлениях формулы (VIII, 89) и (VIII, 90) неприменимы, так как в основу их выводов положено условие, что тройные соударения ведут к дезактивации активных центров реакции.

ГЛАВА IX

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Основные законы фотохимии

Закономерности протекания химических процессов, обусловленных действием света (излучение с частотами видимого спектра и с близкими к ним), рассматриваются в разделе физической химии, называемой *фотохимией*. В этом разделе значительное внимание уделяется скорости протекания фотохимических реакций, поэтому основы фотохимии целесообразнее всего излагать в разделе, посвященном химической кинетике.

Основной процесс, проходящий под действием света, — фотодиссоциация, или возбуждение молекул — рассмотрен в гл. II, § 2, поэтому теперь остановимся лишь на основных фотохимических законах и природе вторичных процессов.

Ф. Х. Гротгус в России (1817) и Дрейпер в США (1839) независимо друг от друга сформулировали закон, согласно которому химически активны лишь те лучи, которые поглощаются реакционной смесью. Этот закон очевиден и не имеет исключений. Обратное утверждение, что лучи, которые поглощаются при реакции, являются химически активными, не всегда справедливо, так как не все поглощаемые лучи вызывают фотохимическую реакцию.

Закон Гротгуса — Дрейпера непосредственно связывает химическое действие света с его поглощением веществом, поэтому важно знать физическую сторону явления поглощения светового потока в полупрозрачных средах. Ламберт (1760) установил, что ослабление интенсивности dI света, прошедшего через слой толщиной dl, прямо пропорционально толщине слоя и интенсивности падающего света I, а Бер (1853) показал, что поглощение тонким слоем прямо пропорционально числу частиц (молекул) или их концентрации в слое.

Легко видеть, что объединенный закон Ламберта — Бера можно записать в форме

$$I = I_0 e^{-knl} \qquad \text{(IX, 1)}$$

где I_0 — интенсивность светового потока до прохождения поглощающего слоя; I — то же после поглощения в слое толщиной l; k — множитель пропорциональности, называемый *молекулярным коэффициентом поглощения*; n — число поглощающих свет молекул в 1 $см^3$.

Бунзен и Роско (1855), изучая идущую под действием света реакцию образования хлористого водорода из водорода и хлора, установили, что химическое действие света (выражаемое в количестве продукта реакции) прямо пропорционально произведению интенсивности света I на время его действия t. Эта зависимость носит приближенный характер, так как не вся поглощенная световая энергия всегда полностью расходуется на химический процесс. Если в одном случае при интенсивности I_1 за время t_1 прореагировало N_1 молекул, а в другом — в той же системе при I_2 и t_2 — соответственно N_2 молекул, то математическим выражением закона будет условие

$$I_1 t_1 = I_2 t_2 \quad \text{при} \quad N_1 = N_2 \tag{IX, 2}$$

Обобщение этих закономерностей было сделано Вант-Гоффом (1904), который показал, что количество химически измененного вещества прямо пропорционально количеству поглощенной веществом световой энергии.

Количество энергии Q, поглощенной в единицу времени, может быть найдено из закона Ламберта — Бера. Действительно, из уравнения (IX, 1) имеем

$$Q = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-knl}) \tag{IX, 3}$$

Тогда согласно закону Вант-Гоффа скорость фотохимической реакции $\left(-\frac{dn}{dt}\right)$ пропорциональна количеству энергии, поглощенной веществом в единицу времени:

$$-\frac{dn}{dt} = KI_0 (1 - e^{-knl}) \tag{IX, 4}$$

где K — множитель пропорциональности.

Наиболее интересным и важным законом, позволившим разобраться в механизме фотохимических реакций, является закон фотохимической эквивалентности Штарка — Эйнштейна (1912), который гласит, что каждому поглощенному кванту излучения $h\nu$ соответствует одна измененная молекула. Под изменением, как будет показано ниже, подразумевают как энергетическое, так и химическое превращение.

Число квантов, поглощенных в единицу времени

$$n_a = \frac{Q}{h\nu} \tag{IX, 5}$$

Следовательно, изменению под действием света должны подвергнуться

$$n_p = \frac{Q}{h\nu} \qquad (IX, 6)$$

молекул.

§ 2. Квантовый выход

Опыт показывает, что во многих случаях число фотохимически прореагировавших молекул не равно числу поглощенных квантов. Поэтому для характеристики фотохимических реакций было введено понятие *квантового выхода* γ. Квантовым выходом называется отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов, т. е.

$$\gamma = \frac{n_p}{n_a} = \frac{n_p}{Q/h\nu} \qquad (IX, 7)$$

где n_p — число прореагировавших молекул.

Скорость химической реакции согласно уравнению (IX, 7)

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{dn_p}{dt} = \gamma \frac{dn_a}{dt} = \gamma \frac{Q}{h\nu} \qquad (IX, 8)$$

Подставив в уравнение (IX, 8) выражение (IX, 3), получим

$$-\frac{dn}{dt} = \gamma \frac{I_0}{h\nu}(1 - e^{-knl}) \qquad (IX, 9)$$

Это наиболее общее выражение для скорости фотохимической реакции, объединяющее все законы фотохимии и дающее теоретическую интерпретацию коэффициенту пропорциональности в уравнении (IX, 4).

§ 3. Основные типы фотохимических процессов

В табл. IX, 1 и IX, 2 приведены некоторые типичные фотохимические реакции в газовой фазе и в растворах. Как показывает опыт, все фотохимические реакции в зависимости от величины квантового выхода можно подразделить на четыре группы: 1) реакции, в которых квантовый выход $\gamma = 1$ (например, образование бромциклогексана, перекиси водорода, нитрозометана, брома в результате реакции хлора с трихлорбромметаном, разложение сероводорода в бензольном растворе и др.); 2) реакции, в которых квантовый выход $\gamma < 1$ (например, разложение аммиака, иодистого и бромистого метана, ацетона, уксусной кислоты, образование гексабромбензола); 3) реакции, в которых квантовый выход $\gamma > 1$ (например, образование хлористого сульфурила, бромистого водорода, озона, разложение бромистого водорода, двуокиси азота, азометана, хлорноватистой кислоты и др.) и 4) реакции, в ко-

торых квантовый выход $\gamma \gg 1$ (например, реакции взаимодействия хлора с водородом и с окисью углерода и др.).

Таблица IX, 1. **Параметры некоторых фотохимических реакций в газовой фазе**

Реакция	Поглощающее свет вещество	Длина волны, Å	Квантовый выход γ
$Cl_2+H_2 \longrightarrow 2HCl$	Cl_2	3030—5000	10^4—10^6
$Cl_2+O_2 \longrightarrow O_2Cl_2$	Cl_2	4200	1
$Cl_2+CO \longrightarrow COCl_2$	Cl_2	4000—4360	10^3
$Cl_2+SO_2 \longrightarrow SO_2Cl_2$	Cl_2	4200	2—3
$Br_2+H_2 \longrightarrow 2HBr$	Br_2	5000—5780	0—2
$Br_2+C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}Br+HBr$	Br_2	4700	1
$2HBr \longrightarrow H_2+Br_2$	HBr	2070—2537	2
$3/2O_2 \longrightarrow O_3$	O_2	2070—2537	2
$O_2+H_2 \longrightarrow H_2O_2$	O_2	1719—1725	1
$2NH_3 \longrightarrow N_2+3H_2$	NH_3	2000—2200	0,14—0,2 (при 20 °С); 0,5 (при 500° С)
$2NO_2 \longrightarrow 2NO+O_2$	O_2	3130—4050	2
$CH_3I \longrightarrow (CH_4,\ C_2H_6,\ I_2)$	CH_3I	2026—2100	0,01
$CH_3Br \longrightarrow (CH_4,\ Br_2)$	CH_3Br	2537	$4 \cdot 10^{-3}$
$2CH_3Br+2NO \longrightarrow 2CH_3NO+Br_2$	CH_3Br	2537	1
$CH_3COCH_3 \longrightarrow (C_2H_6,\ CO,\ CH_4)$	CH_3COCH_3	3130	0,2
$CH_3-N=N-CH_3 \longrightarrow C_2H_6+N_2$	$CH_3-N=NCH_3$	3130	2

Таблица IX, 2. **Параметры некоторых фотохимических реакций в растворах**

Реакция	Растворитель	Поглощающее свет вещество	Длина волны, Å	Квантовый выход γ
$Cl_2+2CCl_3Br \longrightarrow 2CCl_4+Br_2$	CCl_4	Cl_2	4700	1
$2ClO_2 \longrightarrow Cl_2+2O_2$	CCl_4	ClO_2	4100	2
$2HClO \longrightarrow 2HCl+O_2$	H_2O	HClO	3660—4360	2
$C_6H_6+3Br_2 \longrightarrow C_6H_6Br_6$	C_6H_6	Br_2	3000—5500	0,4—0,9
$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O+O_2$	H_2O	H_2O_2	2750—3660	20—500
$H_2S \longrightarrow H_2+S$	H_2O	H_2S	2070—2530	0,2—0,3
	C_6H_{14}	H_2S	2070—2530	1
$CH_3COOH \longrightarrow CH_4+CO_2$	H_2O	CH_3COOH	1850—2300	0,5

Однако отклонение квантового выхода от единицы не означает отклонения от закона фотохимической эквивалентности. Как показывает опыт, фотохимический процесс слагается из первичного процесса, протекающего в результате поглощения светового кванта, и, как правило, приводящего к диссоциации молекулы и образованию свободных атомов и радикалов, и из вторичных процессов, протекающих в результате вступления в реакцию образовавшихся в первом процессе атомов и радикалов. Вторичные про-

цессы могут сводиться к дезактивации возникших в результате поглощения света молекул или к рекомбинации атомов и радикалов. Первичные фотохимические процессы, являющиеся истинно фотохимическими, всегда подчиняются закону эквивалентности Штарка — Эйнштейна. Таким образом, отклонение квантового выхода от единицы означает не отклонение от закона эквивалентности, а появление вторичных процессов, которые, изменяя величину квантового выхода, идут уже без поглощения света.

Квантовый выход реакций, протекающих в растворах или в газах при очень малых давлениях, очень часто оказывается меньше единицы. При реакциях в растворах это происходит вследствие дезактивации возбужденных молекул, возникших в результате передачи энергии молекулам растворителя или в результате рекомбинации возникших при фотодиссоциации атомов и молекул, причем рекомбинация облегчается молекулами растворителя, играющими роль третьих частиц. Такое уничтожение реакционноспособных частиц получило название *эффекта ячейки* (*клетки*) Франка — Рабиновича.

Если реакция идет в газах, находящихся под малым давлением, с участием возбужденных молекул, то возникшие активные молекулы могут дезактивироваться путем испускания света до того, как они столкнутся с реагирующими молекулами. При фотохимическом разложении аммиака квантовый выход зависит от температуры. При изменении температуры от 20 до 500 °С величина γ изменяется от 0,2 до 0,5. Это объясняется следующими обстоятельствами. Первичный процесс поглощения фотона сопровождается отщеплением одного из атомов водорода

$$NH_3 \xrightarrow{+h\nu} NH_2 + H$$

после чего могут произойти вторичные процессы

$$NH_2\bullet + H \longrightarrow NH\bullet + H_2 \qquad (а)$$

$$NH\bullet + NH\bullet \longrightarrow N_2 + H_2 \qquad (б)$$

приводящие к образованию водорода и азота. Однако возможен и процесс рекомбинации

$$NH_2\bullet + H \longrightarrow NH_3 \qquad (в)$$

Его вероятность при комнатной температуре в 3 раза больше, чем вероятность процесса (б). Таким образом, три четверти активных продуктов фотолиза возвращаются в исходное состояние (молекулы аммиака). Этот процесс приводит к уменьшению квантового выхода, который становится меньше единицы. С увеличением температуры вероятность рекомбинации несколько уменьшается, что сказывается на увеличении квантового выхода.

В ряде случаев квантовый выход оказывается больше единицы; особенно часто он равен 2 или 3. Примерами таких фото-

химических процессов могут служить реакции разложения иодистого и бромистого водорода в газовой фазе

$$2HI \xrightarrow{+h\nu} H_2 + I_2$$

$$2HBr \xrightarrow{+h\nu} H_2 + Br_2$$

или реакция разложения нитрозилхлорида

$$2NOCl \xrightarrow{+h\nu} 2NO + Cl_2$$

для которых $\gamma = 2$.

Фотохимическое разложение бромистого и иодистого водорода представляет собой фотореакции, механизм которых наиболее известен. Первичный процесс сводится к диссоциации галогеноводорода на атомы:

$$HI \xrightarrow{+h\nu} H + I$$

Для возникших атомов H и I возможны следующие реакции:

$H + HI \longrightarrow H_2 + I$	$\Delta H^\circ = -32{,}1$	*ккал/моль*	(а)
$H + I_2 \longrightarrow HI + I$	$\Delta H^\circ = -33{,}7$	то же	(б)
$I + H_2 \longrightarrow HI + H$	$\Delta H^\circ = +32{,}1$	»	(в)
$I + HI \longrightarrow I_2 + H$	$\Delta H^\circ = +33{,}7$	»	(г)
$H + H \longrightarrow H_2$	$\Delta H^\circ = -101{,}9$	»	(д)
$I + I \longrightarrow I_2$	$\Delta H^\circ = -35{,}6$	»	(е)
$I + H \longrightarrow HI$	$\Delta H^\circ = -69{,}8$	»	(ж)

Для водородных атомов существенной является только реакция (а), так как если I_2 удаляется из сферы реакции, реакция (б) практически не имеет значения. Из-за малой концентрации обоих партнеров то же справедливо для реакций (д) и (ж). Для атомов I возможна только реакция (е), так как из-за эндотермичности реакций (в) и (г) энергия активации очень велика, а реакция (ж) невозможна из-за малой концентрации атомов водорода, которые потребляются в основном по реакции (а). Поэтому протекающая реакция сводится к совокупности следующих процессов:

$$\begin{aligned} HI &\xrightarrow{+h\nu} H + I \\ H + HI &\longrightarrow H_2 + I \\ I + I &\longrightarrow I_2 \end{aligned}$$

$$2HI \xrightarrow{+h\nu} H_2 + I_2$$

Таким образом, квантовый выход реакции оказывается равным двум. Атомы I, возникающие в элементарном фотохимическом процессе, в результате реакции (е) рекомбинируют, и образуется молекулярный иод.

Если к иодистому водороду заранее добавить молекулярный иод, то вследствие реакции (б) процесс разложения иодистого водорода будет замедляться.

Квантовый выход, близкий к двум ($\gamma = 1{,}76$), получен и для 0,8 н. раствора HI в гексане. В различных растворителях (вода, гексан) и в конденсированном иодистом водороде, как показано в табл. IX, 3, разложение иодистого водорода идет с пониженным квантовым выходом, хотя механизм остается прежним.

Таблица IX, 3. **Параметры фотохимического распада иодистого водорода в газовой фазе и в растворах**

Среда	Длина волны, Å	Квантовый выход γ
Газовая фаза	2070—2820	2
HI, жидкий	3000	1,84
Раствор в C_6H_{14}, 0,8 н.	2220	1,52
То же	2820	1,78
Раствор в H_2O, 0,8 н.	2220	0,078
То же.	2820	0,114

Причину этого явления мы уже рассмотрели выше. Интересно, что с увеличением длины волны квантовый выход увеличивается. Это объясняется уменьшением вероятности возбуждения молекул растворителя с уменьшением энергии излучения, инициирующего распад иодистого водорода.

Для некоторых реакций квантовый выход оказывается равным трем. Примером такой реакции может служить реакция образования озона из кислорода (под давлением 47,5 *ат*), которая, повидимому, протекает по схеме

$$O_2 \xrightarrow{+h\nu} O_2^*$$

$$O_2^* + 2O_2 \longrightarrow 2O_3$$

В некоторых случаях квантовый выход может быть порядка десятков. Например, фотохимическая полимеризация газообразного ацетилена идет с квантовым выходом $\gamma = 9{,}2$; для реакции разложения перекиси водорода в воде квантовые выходы лежат в пределах от 7 до 500. Детальный механизм реакций, для которых $\gamma > 1$, во многих случаях неизвестен.

Примером реакций, для которых $\gamma \gg 1$, является уже рассмотренная нами (см. стр. 184) реакция соединения хлора с водородом на свету. Для этой реакции $\gamma \approx 10^5$, т. е. одному поглощенному кванту соответствует около ста тысяч превратившихся молекул хлора и водорода.

Различия между фотохимическими и обычными (темновыми) реакциями можно проиллюстрировать на примере образования бромистого водорода. Темновая реакция $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ была детально исследована в интервале температур 200—300 °С и оказалась состоящей из следующих элементарных стадий:

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} Br + Br \qquad \Delta H^\circ = +45{,}2 \text{ ккал/моль} \qquad (а)$$

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H \qquad \Delta H^\circ = +16{,}2 \text{ то же} \qquad (б)$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br \qquad \Delta H^\circ = +40{,}5 \text{ »} \qquad (в)$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_4} H_2 + Br \qquad \Delta H^\circ = -16{,}2 \text{ »} \qquad (г)$$

$$Br + Br \xrightarrow{k_5} Br_2 \qquad \Delta H^\circ = -45{,}2 \text{ »} \qquad (д)$$

Применив принцип стационарности Боденштейна, механизм этой реакции можно описать кинетическим уравнением

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2\frac{k_2k_3}{k_4}[H_2]\sqrt{\frac{2k_1}{k_5}[Br_2]}}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \qquad (IX, 10)$$

хорошо удовлетворяющим опытным данным. Как видно, скорость реакции в начале процесса, когда $[Br_2] \gg [HBr]$, оказывается прямо пропорциональной $\sqrt{2k_1[Br_2]}$, т. е. квадратному корню из скорости процесса (а), в результате которого образуются атомы брома, инициирующие весь процесс.

Фотохимическая реакция хорошо идет уже при комнатных температурах при освещении смеси водорода и брома светом с длиной волны больше 5000 Å. Скорость фотохимической реакции примерно в 500 раз превышает скорость темновой.

Элементарный процесс фотохимической реакции отличается способом образования атомов брома; термический процесс (а) заменяется фотолизом молекулярного брома:

$$Br_2 \xrightarrow{+h\nu} Br + Br \qquad (а')$$

Очевидно, что при избытке молекул брома каждый квант излучения вызывает образование двух атомов брома. Таким образом, скорость образования активных частиц зависит только от плотности излучения, т. е. от концентрации $[h\nu]$. При замене процесса (а) процессом (а′) скорость реакции выражается кинетическим уравнением

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2\frac{k_2k_3}{k_4\sqrt{k_5}}[H_2]\sqrt{2[h\nu]}}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{[HBr]}{[Br_2]}} \qquad (IX, 11)$$

которое полностью описывает фотохимическую реакцию, так же как уравнение (IX, 10) — темновую. Эти уравнения показывают полную однотипность вторичных процессов в обоих случаях, отличающихся лишь способом образования атомов брома.

Очевидно, во всех фотохимических реакциях первичный фотохимический процесс подчиняется закону эквивалентности Штарка — Эйнштейна, а характер отклонения от этого закона позволяет разобраться во вторичных, не фотохимических процессах.

К первичным фотохимическим процессам близки так называемые сенсибилизированные реакции, в которых участвуют не те молекулы, которые непосредственно поглощают лучистую энергию, а соседние молекулы, которые сами по себе нечувствительны к излучению данной частоты и получают энергию от непосредственно поглощающих ее молекул. Примером такого процесса является уже рассмотренная нами диссоциация молекулярного водорода в присутствии паров ртути, атомы которой поглощают свет, соответствующий резонансной линии ртути с длиной волны $\lambda = 2536{,}7$ Å. Известно большое число сенсибилизированных реакций. Кроме паров ртути сенсибилизаторами могут быть галогены, хлорофилл, ионы железа и др.

В фотохимических реакциях равновесие смещается под действием света, который изменяет скорости прямой и обратной реакций, а за счет поглощения света изменяется запас свободной энергии системы, изменяется константа равновесия ее. Очевидно, что заметное нарушение равновесия можно наблюдать только тогда, когда квантовый выход реакции близок к единице.

ГЛАВА X

РЕАКЦИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ

§ 1. Возникновение разряда в газе. Формы самостоятельного разряда

Если между электродами, помещенными в газ, создать разность потенциалов и постепенно повышать ее, слабый ток, возникший в цепи, первоначально будет подчиняться закону Ома (рис. X, 1). Появление этого тока связано с так называемой начальной электропроводностью газа, обусловленной присутствием в нем заряженных частиц — ионов, постоянно образующихся под действием внешних ионизаторов (света, космического и радиоактивного излучений и др.). При дальнейшем увеличении градиента потенциала E сила тока перестает зависеть от напряжения и становится почти постоянной, по величине равной току насыщения. Постоянству силы тока отвечает величина E, при которой все образующиеся в межэлектродном пространстве заряженные частицы, а также частицы, попадающие в это пространство извне, успевают до своей гибели достичь электродов.



Рис. X, 1. Зависимость силы тока от градиента потенциала при несамостоятельном разряде и переходе в самостоятельный разряд.

Описанное явление называется *несамостоятельным разрядом*, так как при устранении воздействия внешних ионизаторов ток исчезает.

Однако при некотором более высоком значении градиента потенциала сила тока вновь начинает увеличиваться. Значение E, при котором начинается увеличение силы тока, прямо пропорционально давлению газа и зависит от природы этого газа. При градиенте потенциала, отвечающем значению A, начинается *темный*, или *таунсендовский*, разряд, характеризующийся очень малыми силами тока и почти полным отсутствием свечения газа. Слабое свечение все-таки наблюдается, так как электроны, приобретая способность ионизировать молекулы, могут, естественно, и возбуждать их.

При дальнейшем повышении градиента потенциала (см. рис. X, 1) сила тока возрастает сначала относительно медленно, а при определенном значении градиента потенциала, равном B, резко увеличивается скачком до очень высоких значений, определяемых в основном внешним сопротивлением цепи и мощностью источника тока. Одновременно появляется яркое свечение газа. Это явление, происходящее, например, в воздухе при атмосферном давлении и значении градиента потенциала порядка $3 \cdot 10^4$ *в/см*, называется *зажиганием газового разряда*, или *пробоем газового промежутка*.

Разряд, формирующийся после пробоя, является уже *самостоятельным*, так как он сам производит заряженные частицы путем лавинообразной ионизации, и для поддержания тока не нужны внешние ионизаторы.

При пробое электропроводность газового промежутка становится очень большой и напряжение на электродах резко снижается до так называемого *напряжения горения разряда*. В зависимости от ряда условий самостоятельный разряд может характеризоваться различным внешним видом, характером элементарных процессов и распределением напряженности поля вдоль оси разряда. Основными формами самостоятельного разряда являются искровой, тлеющий и дуговой.

При высоких давлениях газа (порядка атмосферного и выше), больших расстояниях между электродами, высоковольтном, но маломощном источнике тока (например, индукционная катушка) возникает *искровой разряд*, сопровождающийся характерным треском.

При низких давлениях газа (несколько миллиметров ртутного столба) и не очень малом сопротивлении внешней цепи формируется *тлеющий разряд*. Если же сопротивление внешней цепи невелико, источник тока достаточно мощный, а давление газа более высокое, то вслед за пробоем образуется *дуговой разряд*. Тлеющий разряд можно постепенно перевести в дуговой, увеличивая силу тока (путем уменьшения внешнего сопротивления цепи) и одновременно повышая давление. При этом можно получить различные формы тлеющего разряда.

Таковы виды разряда, наблюдающиеся после *полного* пробоя газового промежутка. В особых условиях самостоятельный разряд может образоваться при напряжениях, гораздо меньших напряжения полного пробоя. Это наблюдается в резко неоднородных полях при электродах малого радиуса кривизны — тонких проволоках или остриях (например, тонкая проволока, коаксиально расположенная внутри полого цилиндра). При таких конфигурации и взаимном расположении электродов градиент потенциала будет наибольшим у поверхности проволоки, уменьшаясь по направлению к цилиндру обратно пропорционально рас-

стоянию от оси проволоки. Таким образом, вблизи проволоки он может оказаться достаточным для пробоя, а вдали, т. е. ближе к поверхности цилиндра, слишком малым. В этом случае в более или менее тонком слое вокруг проволоки возникает свечение — *самостоятельный коронный разряд*, сопровождающийся характерным шипением. Вне светящегося слоя развития электронных лавин не происходит, и ток здесь переносится только зарядами того же знака, что и заряд коронирующего электрода, проникающими из светящейся области. Иными словами, разряд вне области свечения остается несамостоятельным. По мере увеличения напряжения сила тока коронного разряда увеличивается, светящийся слой расширяется и в конце концов наступает полный пробой. Таким образом, сила тока в короне ограничивается не сопротивлением внешней цепи, как в перечисленных выше формах самостоятельного разряда, а малой электропроводностью внешнего несветящегося слоя. По ряду признаков, т. е. по характеру свечения, малой плотности тока, виду вольт-амперной характеристики, низкой средней температуре газа и звуковым эффектам, коронный разряд сходен с описываемой ниже еще одной особой формой самостоятельного разряда — *барьерным разрядом*.

Искровой разряд был исторически первой формой разряда в газе, примененной для проведения химических реакций. С помощью этого разряда изучено очень большое число реакций. Здесь и разнообразные реакции синтеза (синтез NH_3, NO, HCN, O_3 и др.), и реакции превращения и разложения углеводородов, и многие другие. Однако эти исследования проводились главным образом в препаративных целях и носили лишь качественный характер. Показано, например, что при очень высокой температуре, развивающейся в искровом канале, молекулы газа разлагаются на атомы и радикалы. Попадая затем в среду с более низкой температурой и взаимодействуя с исходными молекулами, а также между собой, эти активные частицы могут инициировать различные реакции. Количественное изучение химического действия искрового разряда затруднено по ряду причин и до настоящего времени практически не проводилось.

§ 2. Химические реакции в тлеющем разряде. Получение атомного водорода и других свободных радикалов

Химические реакции, протекающие при постоянном давлении и достаточно высокой температуре, как известно, сопровождаются убылью изобарного потенциала G и идут до состояния равновесия, характеризуемого минимальным значением G. Для достижения степени диссоциации молекулярного водорода на атомы, равной 0,5 при давлении 0,001 *атм*, водород необходимо нагреть при-

мерно до 2600 °К. При температуре 800 °К равновесная смесь содержит всего около 10^{-8}% атомов.

В тлеющем разряде при температурах газа значительно ниже 800 °К можно получить практически полную диссоциацию водорода, т. е. сверхравновесные для данной температуры концентрации атомов. Сказанное относится и ко многим другим химическим реакциям — диссоциации кислорода и хлора на атомы, разложению различных соединений (H_2O, NH_3, углеводородов) на свободные радикалы, синтезу окиси азота из элементов и др. Указанная возможность получения сверхравновесных концентраций продуктов связана с неизотермичностью плазмы разряда, с существованием наряду с относительно низкой температурой молекулярного газа весьма высокой температуры электронного газа. Эта разность температур внутри газа и позволяет реализовать неравновесное состояние.

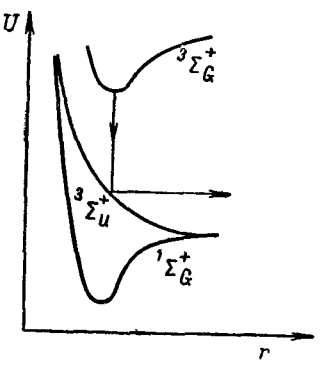


Рис. X, 2. Диссоциация водорода на нормальные атомы при электронном ударе.

Конкретный механизм использования энергии электронного газа для активации химического процесса, очевидно, в разных реакциях различен. В частности, механизм диссоциации молекулы водорода, вероятно, таков, каким он показан на рис. X, 2. При ударе электрона молекула водорода переходит * из нормального синглетного состояния $^1\Sigma_g^+$ в триплетное состояние $^3\Sigma_g^+$. Для этого электрон должен обладать энергией минимум 11,4 *эв*, что соответствует температуре 85 000 °К. Так как обратный самопроизвольный переход запрещен правилами отбора, молекула с верхнего уровня совершает разрешенный переход в неустойчивое состояние $^3\Sigma_u^+$, и диссоциирует на нормальные атомы и излучает избыток энергии в виде сплошного спектра в ультрафиолетовой области.

В тлеющем разряде можно получить также различные простые свободные радикалы — гидроксил из воды, метил и метилен из метана и др. Сочетание действия тлеющего разряда и низкой температуры (около —195 °С) позволяет получить из кислорода озон, а из воды — твердое стекловидное вещество, содержащее, как удалось установить, высшую перекись водорода H_2O_4.

* При электронных ударах квантовые запреты не соблюдаются так строго, как при поглощении и испускании света.

§ 3. Химические реакции в дуговом разряде

При повышении давления и увеличении силы тока молекулярная температура повышается, а электронная понижается, т. е. разница между этими температурами постепенно исчезает. При таких условиях формируется дуговой разряд.

Наиболее важным практическим применением высокотемпературной дуги является так называемый электрокрекинг метана до ацетилена, протекающий по уравнению

$$2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$$

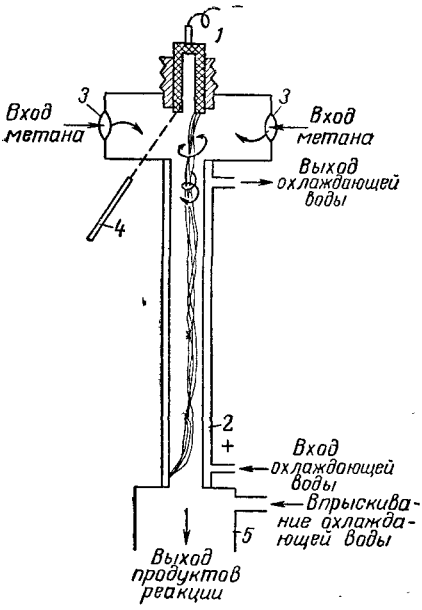


Рис. X, 3. Схема реактора для электрического крекинга метана до ацетилена:

1 — катод; *2* — заземленный электрод; *3* — вводы газа; *4* — вспомогательный электрод; *5* — камера.

Это существенно эндотермическая реакция ($\Delta H^\circ_{298\,^\circ K} = 90$ *ккал/моль* C_2H_2), которая осуществляется в дуге постоянного тока в реакторе, схематически показанном на рис. X, 3. Около 2800 $м^3$ метана в час под давлением 1,5 *атм* с большой скоростью вдувается в верхнюю камеру реактора через тангенциально расположенные вводы *3*. Движение этого потока сопровождается вращением, продолжается в канале нижнего электрода *2*, охлаждаемом снаружи водой. Мощная дуга постоянного тока (7000 *в*, 1000 *а*), зажигаемая с помощью вспомогательного электрода *4*, растягивается до длины около 1 *м* между верхним изолированным электродом (катодом) *1* и нижней частью заземленного электрода *2*. В канале последнего, где осуществляется контакт газа с дугой, в основном и протекает реакция. За один проход превращается приблизительно половина исходного метана. Продукты реакции, содержащие в среднем около 13,0% C_2H_2, 1% C_2H_4, 50% H_2 и 30% (объемн.) непрореагировавшего метана, а также некоторое количество сажи, покидают дугу, будучи нагретыми до 1600 °С. Так как ацетилен сам неустойчив при таких температурах, газы в камере *5* охлаждают до 150 °С, впрыскивая в нее воду.

Расход энергии в дуге (который наряду с концентрацией ацетилена является основным технико-экономическим показателем процесса) составляет около 10 *квт·ч* на 1 *кг* ацетилена, т. е. при-

мерно равен расходу энергии при получении ацетилена обычным способом (из карбида кальция).

Установка, аналогичная показанной на рис. X,3, может быть использована и для синтеза окиси азота в высокотемпературной дуге. Однако в этом случае в отличие от реакции в тлеющем разряде концентрации окиси азота не превышают равновесных. Промышленный синтез окиси азота этим методом, широко применявшийся в начале XX века, в настоящее время из-за слишком больших энергетических затрат не используется.

§ 4. Химические реакции в конденсированном разряде при низких давлениях. Активный азот

Если последовательно с основным разрядным промежутком включать второй вспомогательный промежуток, а параллельно — конденсатор большой емкости, то можно получать очень сильные импульсы тока и кратковременно развивающиеся мощности до $2 \cdot 10^7$ *квт*. Такой разряд называется *конденсированным*, или *импульсным*.

Азот, подвергнутый действию обычного конденсированного разряда, приобретает повышенную химическую активность и продолжает светиться в течение более или менее продолжительного времени даже после прекращения разряда. В таком послесветящем азоте непосредственными измерениями обнаружено присутствие значительных концентраций атомного азота (до 40%). Однако природа активного азота более сложна и не может еще считаться окончательно выясненной.

Активный азот со многими элементами образует нитриды, а с водородом — аммиак. Особенно интенсивно идет образование аммиака на металлических поверхностях, если водород при этом также находится в атомном состоянии. Галогены с активным азотом не реагируют, так же как и HCl, а HBr и HI разлагаются, причем реакция сопровождается свечением. Вода, двуокись углерода и окись углерода не взаимодействуют с активным азотом, а аммиак в его присутствии быстро разлагается. Окись азота частично разлагается, частично переходит в N_2O_3, причем реакция эта сопровождается зеленой люминесценцией.

Органические вещества (эфир, ацетилен, бензол, пентан, гептан, галогенопроизводные углеводородов — хлороформ, бромистый метил, хлористый этил и др.) реагируют с активным азотом, образуя синильную кислоту. В частности, реакция активного азота с ацетиленом, по-видимому, протекает по уравнению

$$C_2H_2 + 2N = 2HCN$$

В значительно меньших концентрациях активный азот можно получить и в непрерывно действующих разрядах, например в обычном тлеющем или высокочастотном безэлектродном разряде.

§ 5. Химические реакции в барьерном разряде

При подведении переменного тока высокого напряжения к электродам, разделенным пластинками из диэлектрика и газовым промежутком, в последнем возникает так называемый *барьерный разряд*. Прототипом прибора, в котором используется такой разряд, является озонатор. Этот вид разряда обладает полимеризующим действием. Из низкомолекулярных углеводородов в нем образуются жидкие и твердые продукты, из водорода и кислорода — перекись водорода. Однако наиболее изученной и практически самой важной реакцией в барьерном разряде остается синтез озона из кислорода. Это обратимая эндотермическая реакция

$$\frac{3}{2}O_2 \rightleftarrows O_3; \quad \Delta H = 34{,}5 \text{ ккал/моль } O_3$$

которая, по-видимому, протекает в разряде слева направо в две стадии. Первая стадия эндотермична и сводится к диссоциации молекул кислорода на атомы:

$$O_2 \longrightarrow 2O; \quad \Delta H = 118{,}2 \text{ ккал/моль } O_2 \qquad (1)$$

$$O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M; \quad \Delta H = -24{,}6 \text{ ккал/моль } O_3 \qquad (2)$$

Наилучшие результаты получаются при проведении реакции в цельностеклянных озонаторах, если зазор между барьерами равен примерно 1 *мм*. При температуре охлаждающей жидкости, близкой к комнатной, стационарная концентрация озона достигает в этом случае 10,5% (объемн.). При снижении температуры до —40 °С стационарная концентрация повышается до 16%. Энергетический выход озона при малых его концентрациях достигает 200 *г* или приблизительно 4 *моль* O_3 на 1 *квт·ч*.

§ 6. Кинетика реакций в электрических разрядах

Лучше всего изучена кинетика эндотермических реакций в электрических разрядах. Например:

$$2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$$

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

$$3O_2 = 2O_3$$

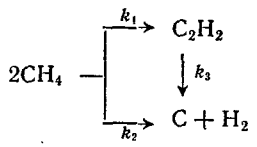
Эти реакции и будут главным образом обсуждаться в настоящем параграфе.

На первом этапе изучения кинетики газовых реакций в электрических разрядах (20-е годы текущего столетия) ученые пытались проводить аналогии между этими реакциями и электролизом в растворах. При этом пропорциональность между количеством реагирующего вещества и силой тока, наблюдавшаяся в некоторых случаях, позволила сформулировать закон электрохимической эквивалентности, аналогичный законам Фарадея. Однако вскоре выяснилось, что законы Фарадея не применимы к реакциям в электрических разрядах.

Некоторые наблюдения привели к формулировке основного положения, дополняющего (для реакций в электрических разрядах) известные законы химической кинетики, а именно: скорость химической реакции в данном виде электрического разряда пропорциональна мощности разряда.

Ограничение, выраженное словами «в данном виде электрического разряда», следует понимать в том смысле, что изменение мощности не должно вести к изменению вида разряда. Коэффициенты пропорциональности для одной и той же реакции в разных видах разряда могут иметь совершенно различные значения. Например, тлеющий разряд при низком давлении очень мало эффективен в отношении реакции превращения метана в ацетилен, а дуга при средних давлениях весьма эффективна. Поэтому, если изменение мощности, вызванное, например, изменением давления и силы тока, ведет к переходу тлеющего разряда в дуговой, коэффициент пропорциональности резко увеличивается. Основное затруднение при изучении кинетики реакций в разряде состоит в том, что практически невозможно точно определить время протекания реакции. Дело в том, что фактический объем зоны реакции неизвестен. Это затруднение было преодолено путем включения величины объема V зоны реакции в константу скорости, т. е. путем замены в кинетических уравнениях времени реакции пропорциональной ему величиной — обратной объемной скоростью прохождения газа через реакционный сосуд ($1/V$).

Кинетика электрокрекинга метана. Как показывает опыт, при электрокрекинге метана, кроме основной реакции образования ацетилена протекают реакции образования других непредельных соединений, среди которых главным является этилен, разложения углеводородов на элементы и т. д. Однако кинетику превращения метана и накопления ацетилена можно в первом приближении представить, независимо от механизма реакций, следующей кинетической схемой:



Эта схема показывает, что метан участвует в двух параллельных реакциях, а ацетилен является промежуточным продуктом двух последовательных реакций. Концентрация ацетилена, или степень превращения метана в ацетилен, должна согласно схеме проходить через максимум, что полностью подтверждается опытом.

Суммарная скорость превращения метана запишется в виде

$$-\frac{dN_{CH_4}}{dt} = (k_1 + k_2)\, uN_{CH_4} \qquad (X, 1)$$

а скорость накопления ацетилена

$$\frac{dN_{C_2H_2}}{dt} = \frac{1}{2} k_1 u N_{CH_4} - k_3 u N_{C_2H_2} \qquad (X, 2)$$

где N — числа молей соответствующих газов; k_1, k_2 и k_3 — константы скоростей соответствующих реакций первого порядка; u — мощность разряда.

В уравнениях (X, 1) и (X, 2) учтена пропорциональность между скоростью реакции и мощностью разряда.

Интегрируя выражение (X, 1) от 0 до t и от N_0 до N_{CH_4}, получим

$$N_{CH_4} = N_0 e^{-(k_1+k_2)\,ut} \qquad (X, 3)$$

Заменим согласно сказанному ранее время реакции t величиной, обратной объемной скорости газа $(1/V)$ (при этой замене числовое значение и размерность констант k_1 и k_2, конечно, изменяются) и после простых преобразований получим выражение для общей степени превращения метана Δ:

$$\Delta \equiv \frac{N_0 - N_{CH_4}}{N_0} = 1 - e^{-(k_1+k_2)\frac{u}{V}} \qquad (X, 4)$$

Таким образом, величина Δ оказывается выраженной в виде функции удельной энергии, т. е. отношения u/V, которое представляет собой количество энергии, приходящейся на единицу объема исходного газа при нормальных условиях.

После подстановки N_{CH_4} из уравнения (X, 4) в уравнение (X, 2), интегрирования и аналогичных преобразований получим выражение для степени превращения метана в ацетилен:

$$\gamma \equiv \frac{2N_{C_2H_2}}{N_0} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 - k_3}\left[1 - e^{-(k_1+k_2-k_3)\frac{u}{V}}\right] e^{-k_3\frac{u}{V}} \qquad (X, 5)$$

Наконец, выразим в виде функции удельной энергии расход энергии на кубический метр ацетилена (α), приведенного к нормальным условиям. Можно показать, что

$$\alpha \equiv \frac{u}{V} \cdot \frac{2}{\gamma} = \frac{2(k_1 + k_2 - k_3)\frac{u}{V} e^{+k_3\frac{u}{V}}}{k_1\left[1 - e^{-(k_1+k_2-k_3)\frac{u}{V}}\right]} \left[\frac{квт \cdot ч}{м^3 C_2H_2}\right] \qquad (X, 6)$$

если мощность выражена в киловаттах, а скорость протока газа — в кубических метрах в час.

Остановимся на размерности и физическом смысле констант k_i в формулах (X, 4), (X, 5) и (X, 6). Так как константы входят сомножителями с удельной энергией в безразмерные показатели степеней, то размерность их обратна размерности u/V, т. е. суще-

ственно отлична от размерности констант скоростей в обычных уравнениях химической кинетики. Так, если u/V выражено в киловатт-часах на кубический метр газа, приведенного к нормальным условиям, размерность k_i будет выражена в кубических метрах на киловатт-час.

Обсуждаемые константы характеризуют способность разряда производить на единицу затраченной энергии то или иное химическое превращение. В связи с этим было предложено назвать их *энергетической эффективностью химического действия разряда.*

На рис. X, 4 сопоставлены результаты расчетов по формулам (X, 4), (X, 5) и (X, 6) (сплошные кривые) с опытными данными (условные обозначения, соответствующие разным опытам) по электрокрекингу метана до ацетилена.

Опыты проводились в трехфазной дуге при пониженном давлении, изменявшемся в разных сериях опытов от 40 до 150 *мм рт. ст.* Силу тока дуги изменяли от 0,5 до 5 *а*, а расстояние между электродами — от 18 до 55 *см*. Несмотря на такое разнообразие условий эксперимента, опытные данные удовлетворительно описываются расчетными кривыми, т. е. являются функциями только u/V. Экспериментально определенные константы в этом случае равны: $k_1 = 0{,}317$; $k_2 = 0{,}026$, $k_3 = 0{,}058$ *м*^{3}/*квт·ч*.

Общая энергетическая эффективность разряда в отношении превращения метана, т. е. сумма $k_1 + k_2$, равна 0,343 *м*^{3}/*квт·ч*.

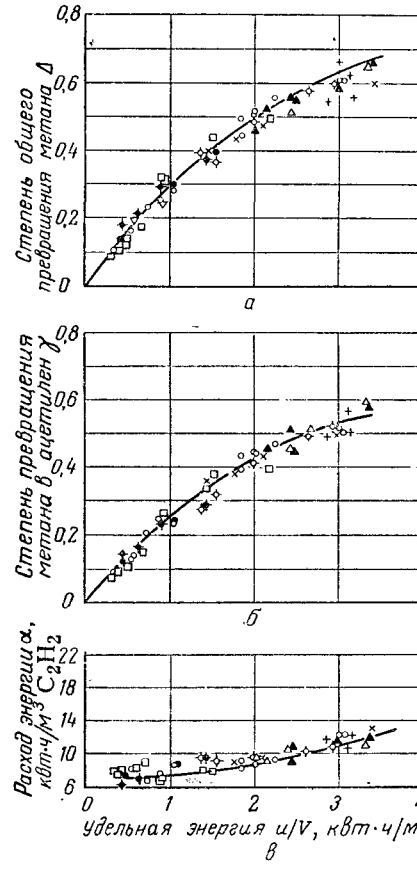


Рис. X, 4. Зависимости степени общего превращения метана Δ, степени превращения метана в ацетилен γ и расхода энергии на получение 1 *м*^{3} ацетилена α от удельной энергии.

В других опытах и в совершенно иной аппаратуре, но также в дуговом разряде и при пониженном давлении было получено близкое значение $k_1 + k_2$, а именно 0,373 *м*^{3}/*квт·ч*. При давлении, близком к атмосферному, сумма $k_1 + k_2$ оказалась равной

0,196 $м^3/квт \cdot ч$. Таким образом, с повышением давления энергетическая эффективность дуги в отношении электрокрекинга метана уменьшается. Переход дуги в тлеющий разряд с малой силой тока при низком давлении также ведет к уменьшению энергетической эффективности.

Кинетика синтеза окиси азота. Составляя кинетическое уравнение для обратимой реакции $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$, обозначим концентрацию окиси азота через x, а мало изменяющиеся концентрации азота и кислорода включим в константу K_1; допустим также второй порядок реакции разложения NO. Тогда

$$\frac{dx}{dt} = K_1' u - K_2' u x^2 \qquad (X, 7)$$

После интегрирования этого уравнения при постоянной мощности разряда u и замене времени t обратной скоростью протока газа $1/V$ получим

$$x = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2} \cdot \frac{1 - e^{-2(K_1 \cdot K_2)^{1/2} \frac{u}{V}}}{1 + e^{-2(K_1 \cdot K_2)^{1/2} \frac{u}{V}}} \qquad (X, 8)$$

Это уравнение согласуется с предельными условиями, характеризующими опытную зависимость процента окиси азота от удельной энергии, и в ряде случаев хорошо описывает экспериментальные данные. В других случаях лучше соответствует опыту первый порядок реакции разложения окиси азота. Тогда вместо уравнения (X, 8) получается уравнение

$$x = \frac{K_1}{K_2}\left(1 - e^{-K_2 \frac{u}{V}}\right) \qquad (X, 9)$$

Кинетика синтеза азона в барьерном разряде. Влияние примеси постороннего газа. Для обратимой реакции образования озона ($^3/_2 O_2 \rightleftarrows O_3$) зависимость степени превращения Δ кислорода в озон выражается уравнением, аналогичным (X, 9) (при тех же допущениях):

$$\Delta = \frac{K_1}{K_2}\left(1 - e^{-K_2 \frac{u}{V}}\right) \qquad (X, 10)$$

Важное значение имеет изучение кинетики синтеза озона из смесей кислорода с аргоном и кислорода с азотом. В этом случае в формуле (X, 10) энергию следует относить к парциальному объему кислорода u/VO_2. Тогда выясняется независимость кинетических констант и степени превращения кислорода в озон от состава газовой смеси. Таким образом, аргон играет роль лишь инертного разбавителя, не потребляющего энергию.

Совсем другие результаты получены при изучении синтеза озона из смесей кислорода с азотом. Как оказалось, при измене-

нии содержания азота в его смеси с кислородом стационарная степень превращения кислорода в озон проходит через резко выраженный максимум, соответствующий 68% N_2. Следовательно, азот участвует в реакции синтеза озона как активатор. Это особенно отчетливо видно при сравнительно небольших содержаниях азота в смеси, когда по сравнению с чистым кислородом получаются не только большие степени превращения, но и большие абсолютные концентрации озона. Например, при прочих равных условиях опыта в техническом кислороде ($\sim$0,5% N_2) стационарное содержание озона составляло 5,3%, а в смеси с 19% N_2 — 6,5%. По-видимому, присутствие азота способствует более эффективному использованию энергии, затрачиваемой в разряде, на синтез озона. Очевидно, существует какой-то механизм передачи энергии, поглощенной азотом, активируемым молекулам кислорода. Этот механизм будет обсужден в § 7 в связи с так называемой *теорией энергетического катализа.*

§ 7. Механизм химических реакций в разрядах

Разнообразие условий в различных электрических разрядах, от низкотемпературного тлеющего разряда при низком давлении до сверхмощного импульсного разряда, температуры в котором достигают 10^6 °С, не позволяет, по-видимому, говорить о какой-то единой и всеобъемлющей теории химических реакций в электрических разрядах. Такой теории нет, однако можно наметить основные направления, в которых развивается теоретическое изучение реакций в разрядах.

Источником энергии в разряде является электрическое поле, сообщающее ускорение в первую очередь свободным электронам, которые передают свою энергию молекулам газа посредством упругих и неупругих ударов. В результате неупругих ударов происходит возбуждение и ионизация молекул, а также диссоциация их на свободные радикалы или атомы. Принципиально любая из этих частиц, т. е. возбужденная молекула, ион и свободный радикал, могут являться химически активной частицей, участвующей в первичном элементарном акте. За первичным актом могут последовать, в зависимости от условий, различные *вторичные* реакции, причем последние могут развиваться не только в самой плазме* разряда, но и на стенках разрядной трубки. Таким образом, весьма сложная задача изучения механизма реакций в разряде сводится, во-первых, к выяснению природы первично актив-

* Плазмой называют материю в газообразном состоянии, характеризующемся содержанием достаточно больших и одинаковых количеств положительно и отрицательно заряженных частиц. Плазма образуется, например, в положительных столбах тлеющего разряда или дуги.

ной химической частицы и характера первичного элементарного акта и, во-вторых, к изучению возможных вторичных реакций. Следует иметь в виду, что плазма разряда может быть изотермической и неизотермической. В изотермической плазме температуры электронного и молекулярного газа одинаковы и роль электрического поля состоит лишь в сообщении плазме, конечно через электронный газ, энергии, достаточной для поддержания высокой температуры. В такой «горячей» изотермической плазме концентрации различных частиц определяются термодинамическим равновесием и могут быть подсчитаны, если известны соответствующие константы равновесия и температуры, по обычным термодинамическим уравнениям. Механизм химических реакций в изотермической плазме не отличается от механизма реакций, протекающих при высокой температуре, созданной в системе любым другим способом. В этом случае говорят о термической активации реакций в разряде. В некоторых случаях, например в конденсированной искре и в микроразрядах барьерного разряда, активные частицы, созданные в течение кратковременных импульсов тока, могут затем попадать в среду со значительно более низкой температурой, вызывать в ней вторичные реакции и создавать продукты, концентрации которых будут существенно отличаться от равновесных при температуре, первоначально создавшей активные частицы. Тем не менее и в этом случае природа первичной активации имеет термический характер.

В относительно холодной неизотермической плазме, например тлеющего разряда, в которой температура электронного газа более или менее значительно превышает температуру молекулярного газа, концентрации частиц, из которых некоторые могут быть химически активными, определяются не термодинамическим равновесием, а стационарным состоянием, возникающим в результате конкуренции различных процессов образования и расходования частиц. В зависимости от соотношения скоростей противоположно направленных процессов концентрации как первично активных частиц, так и конечных продуктов внутри самой плазмы могут значительно превышать термически равновесные. В этом случае уместно говорить о специфической электрической активации реакций, которая и будет рассмотрена в данном параграфе.

Согласно первому представлению о природе химически активных частиц в разряде их отождествляли с ионами. Чисто ионные механизмы были постулированы и для ряда реакций в тлеющем разряде:

$$N_2 + 2O_2 \rightleftarrows 2NO_2;\quad 3O_2 \rightleftarrows 2O_3;\quad 2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2;$$

$$2CH_4 \rightleftarrows C_2H_4 + 2H_2 \text{ и др.}$$

Однако ионная гипотеза в своем первоначальном виде противоречит в ряде случаев и закону сохранения энергии. Например, при

электрокрекинге метана в тлеющем разряде для получения ацетилена требуется энергия порядка 7 *квт·ч* на 1 $м^3$ C_2H_2. Предположим, что для образования одной молекулы C_2H_2 необходима и достаточна ионизация одной молекулы CH_4 или затрата энергии в 14,5 *эв*. Тогда даже при совершенно невероятном допущении о полном использовании энергии разряда на образование ацетилена получается расход энергии, равный 17,3 *квт·ч* на 1 $м^3$ C_2H_2.

Вообще говоря, нет особых оснований считать ионы более реакционноспособными, чем обычные молекулы *, так как для большинства изученных положительных двухатомных ионов энергии связи больше, а междуядерные расстояния меньше тех же величин в нормальных молекулах.

Линд предложил видоизмененную ионную теорию механизма химического действия разряда, известную под названием *теории ионных групп*, или *комплексных ионов*. Согласно этой теории ** вокруг иона группируются молекулы, имеющие или постоянный дипольный момент, или момент, индуцированный полем иона, т. е. система представляет собой комплексный ион, сохраняющийся как единое целое в электростатических полях. При столкновении с частицей, имеющей заряд противоположного знака, центральный ион нейтрализуется и выделяющаяся при этом энергия используется на химическую активацию окружающих его молекул. Например, разложение водяного пара может, по Линду, протекать по следующей схеме:

$$H_2O^+ + 4H_2O \longrightarrow (H_2O)_5^+$$

$$(H_2O)_5^+ + e \longrightarrow 5H_2 + \frac{5}{2}O_2$$

Таким образом, на один первично образованный ион H_2O^+ приходится пять разлагающихся молекул воды. Закон сохранения энергии при этом не нарушается, так как потенциал ионизации молекулы H_2O составляет 13 *в*, а для разложения пяти молекул H_2O необходима энергия, равная приблизительно $5 \cdot 2{,}5 = 12{,}5$ *эв*. По теории «горячих точек», разработанной Ливингстоном (1936), энергия, выделяющаяся при нейтрализации центрального иона, нагревает комплекс до высокой температуры, т. е. непосредственно после нейтрализации комплекс обладает энергией, которую он имел бы, если бы существовал в виде достаточно большой массы газа при некоторой эквивалентной температуре. Конечно, малого числа молекул, составляющих комплекс, недостаточно для определения температуры в обычном статистическом смысле. Однако

* За исключением, может быть, случаев, когда ионы можно рассматривать как свободные радикалы, например N_2^+.

** Аналогичная теория была разработана независимо советским физикохимиком Н. И. Некрасовым.

совокупность всех комплексов в реагирующей системе допускает статистическое рассмотрение.

Приписывая, таким образом, совокупности нейтрализующихся комплексов определенную высокую температуру, Ливингстон считает, что в комплексах устанавливается химическое равновесие. Эта теория была использована для объяснения реакций под действием α-частиц и применена с наибольшим успехом к реакции образования — разложения бромистого водорода. Однако, как можно показать, в особенности для неполярных молекул сомнительна сама возможность образования комплексного иона как устойчивого целого.

Н. И. Кобозев, С. С. Васильев и Е. Н. Еремин (в теории энергетического катализа, 1937 г.) высказали предположение, что для реакций в разрядах нет необходимости искать какие-то особые химически активные частицы, отличные от активных частиц, участвующих в обычных термических реакциях, т. е. активные частицы в разряде могут быть теми же, что и при обычных реакциях (свободные атомы, свободные радикалы и колебательно возбужденные молекулы). Однако пути возникновения этих частиц в разряде, а следовательно, и концентрации их могут быть совсем иными, чем при обычных условиях.

Интересно отметить, что результаты изучения синтеза и разложения бромистого водорода под действием α-частиц, казалось бы успешно объясненные с точки зрения теории горячих точек, были с еще большим успехом объяснены Эйрингом с сотрудниками (1936) на основании атомного механизма, который представлен здесь в сокращенном виде

$$\left.\begin{aligned} H_2 + \alpha &\longrightarrow 2H + \alpha \\ Br_2 + \alpha &\longrightarrow 2Br + \alpha \\ HBr + \alpha &\longrightarrow H + Br + \alpha \\ H_2 + \alpha &\longrightarrow 2H^+ + e + \alpha \\ Br_2 + \alpha &\longrightarrow 2Br^+ + e + \alpha \end{aligned}\right\}$$ Первичные процессы

$$\left.\begin{aligned} H + Br_2 &\longrightarrow HBr + Br \\ H + HBr &\longrightarrow H_2 + Br \\ e + Br_2 &\longrightarrow Br^- + Br \\ e + HBr &\longrightarrow Br^- + H \end{aligned}\right\}$$ Вторичные процессы

М. Боденштейн (1938) объяснил сверхравновесные выходы окиси азота при синтезе ее в дуге под давлением порядка 100 *мм рт. ст.* образованием атомов кислорода и азота путем соударений молекул с электронами. Е. Н. Еремин обратил внимание на то, что при электрокрекинге метана до ацетилена отмечаются относительно высокие значения *термохимического коэффициента полезного действия разряда* η, т. е. отношения теплового эффекта реакции к энергии, фактически затрачиваемой в разряде. Для реакции $2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2$ значения η достигают 0,7, для других эндотермических реакций в разряде коэффи-

циент значительно меньше, а для реакций синтеза окиси азота и озона значение η не превышает соответственно 0,04 и 0,11. Столь высокое значение η при электрокрекинге можно объяснить, допустив, что развиваются цепные реакции с участием атомов и радикалов.

Обсуждался, в частности, такой механизм:

$$CH_4 \longrightarrow CH_3 + H$$
$$H + CH_4 \longrightarrow CH_3 + H_2$$
$$CH_3 \longrightarrow CH_2 + H$$
$$CH_3 + CH_2 \longrightarrow CH{=}CH_2 + H_2$$
$$CH{=}CH_2 \longrightarrow CH{\equiv}CH + H \text{ и т. д.}$$

Образование атомов и радикалов в разрядах во многих случаях было непосредственно подтверждено масс-спектрометрическим методом.

Однако изложенные соображения не объясняют полностью механизма химического действия разряда. Ведь свободные атомы и радикалы представляют собой уже химически иные частицы по сравнению с исходными молекулами. Реакции с их участием — это реакции вторичные. Механизм первичных процессов образования атомов и радикалов остается во многом неясным. Вероятно, возможны различные механизмы расщепления молекул. В некоторых случаях, как, например, при диссоциации водорода, процесс начинается непосредственно при электронном ударе. Возможна также диссоциация, обусловленная насыщением сродства к электрону одного из атомов, т. е. процесс типа

$$e + X_2 \longrightarrow X^- + X$$

или

$$e + HX \longrightarrow X^- + H$$

где X — атом галогена.

Имеются случаи, когда роль свободного радикала играет ион, например ион N_2^+ — бирадикал. Тогда уже первичный процесс ионизации электронным ударом ведет к возникновению радикала. Согласно упоминавшейся теории *энергетического катализа* в реакциях, протекающих в разрядах, имеют значение так называемые удары второго рода, в результате которых энергия электронного возбуждения одного из партнеров в соударении превращается в иной вид энергии другого партнера. Примером удара второго рода в разряде может служить процесс, наблюдающийся при разряде в смеси аргона и кислорода

$$Ar^*(3P) + O_2(^3\Sigma) \longrightarrow Ar(^1S) + O^*(^1D) + O(^1S)$$

когда при соударении с возбужденным атомом аргона молекула кислорода диссоциирует на атомы. Известно также, что присутствие паров ртути сенсибилизирует диссоциацию молекул водорода

при электронных ударах. Так, в отсутствие ртути заметная диссоциация H_2 начинается лишь при энергии электронов не менее 11,4 *эв*, а в ее присутствии — при 7,7 *эв*. Это объясняется следующей последовательностью процессов:

$$e\,(7{,}7\ эв) + Hg\,(6\,{}^1S_0) \longrightarrow Hg\,(7\,{}^3S_1) + e\,(0\ эв)$$

$$Hg\,(7\,{}^3S_1) \longrightarrow Hg\left(\frac{6^2P_0^0}{4{,}64\ эв}\right) + h\nu\,(4047\text{Å или } 3{,}06\ эв)$$

$$Hg\left(\frac{6^3P_0^0}{4{,}64\ эв}\right) + H_2\left({}^1\sum_g^+\right) \longrightarrow 2H + Hg\,({}^1S_0)$$

Образовавшийся на второй стадии метастабильный атом ртути в состоянии $6^3P_0^0$ с энергией возбуждения 4,64 *эв* на третьей стадии отдает эту энергию на диссоциацию молекулы H_2.

Другим экспериментальным обоснованием теории энергетического катализа является сенсибилизующее действие различных добавок при реакциях в электрических разрядах. Так, наблюдалось значительное увеличение выхода ацетилена при электрокрекинге метана в тлеющем разряде в присутствии паров ртути. Механизм такого «каталитического» действия паров ртути состоит, вероятно, также в первичном образовании метастабильного атома ртути и последующей сенсибилизированной диссоциации молекулы метана:

$$Hg\left(6\,{}^3P_0^0\right) + CH_4 \longrightarrow CH_3 + H + Hg\left({}^1S_0\right)$$

Изучалось также действие паров ртути и натрия на разложение аммиака в тлеющем разряде, а также паров ртути, цинка и кадмия на синтез его из азота и водорода. Как оказалось, сенсибилизирующее действие оказывают в обоих случаях лишь пары ртути, причем решающая роль принадлежит метастабильному атому Hg^*. Так как энергия разрыва связи N—H в аммиаке равна 3,6 *эв*, энергии возбуждения Hg^* вполне достаточно для отрыва водорода при ударе второго рода. Первая стадия процесса сенсибилизированного разложения аммиака может быть изображена следующим уравнением:

$$Hg^* + NH_3 \longrightarrow NH_2 + H + Hg$$

Предполагают, что синтез аммиака осуществляется при взаимодействии возбужденного азота $\left(N_2^*\right)$ с атомами водорода и что роль ртути состоит в сенсибилизации образования последних. В целом процесс в присутствии ртути можно изобразить схемой:

$$\left.\begin{aligned} Hg + e &\longrightarrow Hg^* + e \\ N_2 + e &\longrightarrow N_2^* + e \end{aligned}\right\}$$ Возбуждение электронным ударом

$$Hg^* + H_2 \longrightarrow H + H + Hg$$ Передача энергии от сенсибилизатора реагирующей молекуле

$$N_2^* + H \longrightarrow NH + N$$

$$\text{и далее } NH + H_2 \longrightarrow NH_3$$

$$\text{и } N + H_2 \longrightarrow NH + H$$

Еще один случай сенсибилизации реакции в разряде, а именно увеличение выхода озона в присутствии азота, был рассмотрен в § 6 данной главы. Роль

энергетического катализатора играет, вероятно, электронно возбужденная молекула азота в метастабильном состоянии (N_2^*), и процесс образования озона можно представить следующим образом:

$$O_2 + e \longrightarrow O + O^* + e \quad (1)$$

$$O_2 + O + M \longrightarrow O_3 + M \quad (2)$$

$$O_3 + M \longrightarrow O_2 + O + M \quad (3)$$

$$N_2 + e \longrightarrow N_2^* + e \quad (4)$$

$$N_2^* + N_2 \longrightarrow 2N_2 \quad (5)$$

$$N_2^* + O_2 \longrightarrow N_2 + O + O \quad (6)$$

Согласно этой схеме, озон образуется в результате реакции (2) при тройном соударении между молекулой и атомом кислорода и третьей частицей M, воспринимающей избыток энергии. Роль азота состоит в сенсибилизации процесса образования атомного кислорода при ударе второго рода, изображаемом уравнением (6).

Таким образом, по теории энергетического катализа, значительную роль в образовании химически активных частиц в разряде (в приведенных выше примерах — свободных атомов) могут играть электронно-возбужденные атомы и молекулы, вероятно, в метастабильном состоянии. Аналогия с катализом состоит в том, что сами электронно-возбужденные состояния непосредственно в акте химического взаимодействия не участвуют, а служат лишь передатчиками энергии от электронного газа плазмы разряда к активируемым молекулам, облегчая, таким образом, образование активных комплексов. В приведенных примерах энергетическими катализаторами являются атомы и молекулы добавок. Аналогичные функции могут выполнять и электронно-возбужденные участники реакции, передавая энергию при ударах второго рода молекулам, себе подобным, или молекулам других участников реакции. Например, при синтезе аммиака возможен процесс

$$N_2^* + H_2 \longrightarrow N_2 + H + H$$

в котором энергетическим катализатором является молекула азота. Не всегда обязательна, вероятно, и крайняя степень активации молекул, т. е. диссоциация их на атомы. В иных случаях, например при ударах второго рода, могут появляться молекулы, находящиеся на высоких уровнях колебательного возбуждения. Такие молекулы также могут быть химически активными.

ГЛАВА XI

ХИМИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ БОЛЬШОЙ ЭНЕРГИИ (РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ)

§ 1. Предмет радиационной химии

Раздел физической химии, посвященный изучению химических реакций под действием излучений большой энергии, называют *радиационной химией.* К числу частиц, вызывающих химические реакции, относятся нейтроны, электроны, положительно и отрицательно заряженные ионы и кванты энергии более 50 *эв* (рентгеновские и γ-лучи)*. Химические реакции, протекающие под действием излучений большой энергии, получили название *радиолиза.*

Хотя впервые действие излучений обнаружили в 1896 г. (Беккерель отметил почернение фотографической пластинки под действием излучения калийуранилсульфата), исследования действия излучений на химические реакции проводились в ограниченных масштабах из-за отсутствия достаточно интенсивных источников таких излучений. Только в последние годы в связи с развитием атомной энергетики начали широко проводить исследования действия излучений большой энергии на вещество; созданы первые промышленные процессы с использованием этих излучений.

§ 2. Источники излучений

Источниками излучений большой энергии, используемыми в радиационной химии, могут служить отходы, получаемые при работе ядерного реактора. При делении каждого ядра ^{235}U образуются два новых ядра с приблизительно равными массами. Эти продукты образуют группу изотопов с массовыми числами от 72 до 162. Атомы продуктов деления нестабильны; в процессе β-распада идет превращение одного химического элемента в другой. В ряде случаев образующееся после испускания β-частицы ядро находится в возбужденном состоянии; переход такого ядра в нормальное, или основное состояние, сопровождается излучением одного или нескольких γ-квантов. Максимальная энергия β-частиц, испускаемых продуктами деления, равна 3,5 *Мэв*, энергия γ-лучей — 3,8 *Мэв*. Однако такой энергией обладают в основном недолговечные продукты деления.

Облучение можно производить и внутри активной зоны атомного реактора. Около 10% выделяющейся в реакторе энергии приходится на β- и γ-излучение. Источниками излучения в реакторах являются: а) продукты распада атомного горючего (расщепляющегося материала), б) потоки топлива в наружных контурах реакторов, работающих на жидком горючем (раствор ураниловых солей — нитратуранила или уранилсульфата в воде), в) активная зона реактора. Выгруженное твердое горючее также может быть использовано для облучения.

---

* В радиационной химии не рассматривается действие света, энергия квантов которого не превышает 12 *эв*.

Другими источниками излучения являются некоторые искусственно получаемые радиоактивные изотопы, в частности ^{60}Co. Такие радиоактивные вещества получаются в ядерных реакторах при облучении нейтронами различных материалов. В зависимости от времени облучения нейтронами, можно получить препарат с определенным содержанием изотопа ^{60}Co, т. е. препарат определенной активноси. Период полураспада ^{60}Co равен 5,3 *г*. Энергии γ-лучей ^{60}Co равны 1,16 и 1,30 *Мэв*.

Кроме того, в качестве излучений высокой энергии можно использовать протоны, дейтоны, α-частицы, ускоренные в специальных ускорителях (циклотрон, генератор Ван-де-Граафа). Пучки быстрых электронов можно получать, используя электронные ускорители или радиоактивные изотопы некоторых элементов (например, ^{90}Sr, ^{137}Cs и др.). Источником квантов больших энергий, кроме уже указанных искусственно получаемых радиоактивных элементов, могут служить мощные рентгеновские трубки; для получения γ-излучений можно также использовать торможение быстрых электронов, полученных в ускорителях (бетатроне, линейном ускорителе электронов, генераторе Ван-де-Граафа). Источниками нейтронов, кроме атомных реакторов, могут быть радий-бериллиевые и полоний-бериллиевые источники или специальные ускорители нейтронов.

§ 3. Отличие радиолиза от фотохимического процесса

Так как энергия частиц, применяемых в радиационной химии, во много раз превосходит энергию квантовых уровней валентных электронов веществ — участников химической реакции, то в отличие от фотохимических процессов первичный акт взаимодействия излучений большой энергии с веществом не носит избирательного характера. Этот первичный акт взаимодействия излучений большой энергии с веществом приводит обычно к ионизации вещества и возникновению свободных радикалов. Поглощение ионизирующих излучений зависит от порядкового номера поглощающего элемента. Первичные продукты взаимодействия образуются вдоль путей ионизирующих частиц, причем ионизация возрастает к концу пути частиц и зависит от их природы и массы. В фотохимических реакциях вторичные процессы являются в большинстве случаев чисто химическими (реакциями радикалов). В отличие от веществ, получающихся в результате фотохимических реакций, вещества, возникающие под действием радиации большой энергии, подвержены дальнейшему воздействию излучений. Вторичные процессы в радиационно-химических процессах могут быть процессами взаимодействия возникающих в первичном акте электронов, ядер отдачи или квантов меньшей энергии с веществом.

§ 4. Первичные процессы

Прохождение всех видов излучений через вещество приводит в итоге к потере энергии частицами и квантами. До тех пор, пока энергия частиц и квантов больше энергии ионизации молекул и атомов, она растрачивается в основном на ионизацию последних.

Торможение α-частиц в веществах обусловлено главным образом взаимодействием этих частиц с электронами. Последние за-

хватываются α-частицами, в результате чего образуются однозарядные ионы и электронейтральные атомы гелия. Но вследствие огромной скорости движения частицы присоединенные электроны отщепляются, причем процесс этот повторяется многократно. Одновременно из атомов и молекул поглощающей среды образуются ионы. На один акт образования пары ионов в воздухе α-частица расходует энергию, равную в среднем 34 *эв*. Электроны, выбиваемые α-частицами из атомов и молекул, обладают большой кинетической энергией и сами могут вызывать ионизацию атомов и молекул.

β-Частицы обладают большей проникающей способностью, чем α-частицы, и гораздо меньшей, чем γ-лучи. При движении через вещество β-частицы также выбивают электроны из атомов и молекул, которые превращаются в положительно заряженные ионы. β-частицы на единице длины своего пути в воздухе образуют в сотни раз меньше пар ионов, чем α-частицы на том же пути. Для практических целей β-излучение можно использовать в том случае, если нужно создать ионизацию только в поверхностном слое облучаемого вещества или осуществить цепную химическую реакцию в газе. Там, где необходимо, чтобы излучение проникало на большую глубину, например при осуществлении химических реакций в жидких и твердых телах, следует использовать γ-лучи.

Поглощение γ-лучей в веществе происходит по одному из трех механизмов. Если энергия γ-квантов составляет около 10 *кэв* ($\lambda > 1{,}5$ Å), то при взаимодействии фотона с атомом наблюдается фотоэлектрический эффект. Кинетическая энергия выбитого электрона равна энергии поглощенного фотона за вычетом энергии, необходимой для удаления электрона из атома. Фотон при этом полностью поглощается и, следовательно, такой процесс не изменяет энергию фотонов проходящего пучка, а лишь уменьшает общее число фотонов. По мере увеличения энергии падающих фотонов существенную роль начинает играть эффект Комптона. Фотон сталкивается с атомным электроном и претерпевает упругое рассеяние, при этом энергия падающего кванта распределяется между электроном отдачи и фотоном рассеяния. Возникающий электрон отдачи, в свою очередь, вызывает ионизацию вещества. В случае эффекта Комптона общее число фотонов остается неизменным, хотя энергия их уменьшается (увеличивается длина волны λ) и, кроме того, изменяется направление их движения. Эти рассеянные фотоны также могут вызывать ионизацию вещества. Вероятность комптоновского взаимодействия зависит от числа электронов, приходящихся на единицу площади поперечного сечения вещества. Если энергия γ-квантов больше 1,02 *Мэв* ($\lambda < 10^{-2}$ Å), то более вероятен третий процесс — образование пар. Фотон при этом превращается в пару электрон — позитрон. Так же, как и при фото-

электрическом эффекте, при образовании пар происходит полное исчезновение фотона.

Поскольку рентгеновские лучи отличаются от γ-квантов только меньшей частотой и соответственно меньшей энергией, об их первичном действии на вещество можно сказать то же самое, что и о γ-лучах небольшой энергии.

Нейтроны, проходя через вещество, сталкиваются и взаимодействуют только с ядрами атомов и могут быть поглощены ими, а элемент, таким образом, превращается в изотоп. В результате распада ядер этих изотопов могут образоваться новые элементы. Если нейтрон не захватывается ядром, то он может выбить атом из молекулы. Скорость выбитого атома может быть настолько большой, что он потеряет один или несколько электронов. При небольших энергиях нейтронов скорость выбитого атома невелика и он сохраняет свою электронную оболочку, хотя она может придти в возбужденное состояние.

§ 5. Поглощенная доза излучения. Доза излучения. Мощность дозы

Изменения, происходящие в облучаемом объекте под воздействием различного рода излучений, зависят от величины энергии, поглощенной облучаемым объектом. Количество энергии любого вида излучения, поглощенной 1 *г* вещества, называется *поглощенной дозой излучения*, которая измеряется в *радах*; *рад* равен 100 *эрг* энергии, поглощенной 1 *г* любого вещества (независимо от вида ионизирующей радиации). Производными единицами являются *миллирад* (*мрад*) и *микрорад* (*мкрад*).

$$1\ мрад = 10^{-3}\ рад = 0{,}1\ эрг/г$$

$$1\ мкрад = 10^{-6}\ рад = 0{,}0001\ эрг/г$$

Для расчетов удобно пользоваться средней поглощенной дозой

$$D = \frac{NEt \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-6}}{100\, d\rho}\ рад. \qquad (XI.\ 1)$$

где N — число частиц, падающих на 1 $см^2$ поверхности облучаемого объема в 1 *сек*; E — средняя энергия падающих частиц, *Мэв*; t — время облучения, *сек*; $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ — термический эквивалент 1 *Мэв* (1 *Мэв* = $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ *эрг*); 100 — энергетический эквивалент 1 *рад* (1 *рад* = 100 *эрг/г*); d — длина пробега ионизирующей частицы в облучаемом веществе, *см*; ρ — плотность облучаемого вещества, $г/см^3$.

Доза, поглощенная в единицу времени, называется *мощностью поглощенной дозы* и измеряется в *рад/ч*, *рад/мин*, *рад/сек*.

Дозы рентгеновского и γ-излучений обычно измеряют в рентгенах. *Рентген* (*р*) — это *доза* рентгеновского или γ-излучения, при которой сопряженная корпускулярная эмиссия на 0,001293 *г* воз-

духа (1 $см^3$ атмосферного воздуха при температуре 0 °С и давлении 760 *мм рт. ст.*) производит в воздухе ионы, несущие заряд в одну электростатическую единицу.

Производными рентгена являются *миллирентген* (*мр*) и *микрорентген* (*мкр*):

$$1р = 10^3\ мр = 10^6\ мкр$$

Заряд однозарядного иона равен $4{,}8 \cdot 10^{10}$ СГСЕ (заряд электрона), поэтому 1 *р* образует в 1 $см^3$ воздуха

$$n_i = \frac{1}{4{,}8 \cdot 10^{10}} \approx 2{,}08 \cdot 10^9 \text{ пар ионов}$$

Энергия, затрачиваемая на образование одной пары ионов, равна в среднем 34 *эв*, следовательно, доза в 1 *р* соответствует поглощению энергии, равной

$$E = 2{,}08 \cdot 10^9 \cdot 34 = 7{,}07 \cdot 10^{10}\ эв = 0{,}113\ эрг$$

или в 1 *г* воздуха

$$E = \frac{0{,}113}{0{,}001293} = 87\ эрг/г$$

Следовательно, при дозе в 1 *р* энергия, поглощенная в воздухе, равна 87 *эрг/г* или поглощенная доза излучения равна 0,87 *рад*.

В рентгенах допускается измерять излучения с энергией до 3 *Мэв*.

§ 6. Активность радиоактивного изотопа

Для характеристики активности радиоактивного изотопа применяют единицу, называемую *кюри* (*с*); эта единица определяется количеством радиоактивного вещества, в котором происходит $3{,}7 \cdot 10^{10}$ распадов в 1 *сек*. Производными единицами являются *милликюри* (*мкюри*) и *микрокюри* (*мккюри*)

$$1\ мкюри = 10^{-3}\ кюри = 3{,}7 \cdot 10^7\ расп/сек$$

$$1\ мккюри = 10^{-6}\ кюри = 3{,}7 \cdot 10^4\ расп/сек$$

Для характеристики активности γ-излучения пользуются еще одной величиной — грамм-эквивалентом радия. Грамм-эквивалент радия — это такое количество радиоактивного вещества, которое при одинаковых геометрических условиях создает ту же дозу, что и один грамм радия в равновесии со своими продуктами распада.

§ 7. Вторичные процессы

Детальный механизм радиационно-химических процессов пока неизвестен. Однако известны основные процессы, которые протекают под действием любых излучений. К таким процессам относятся ионизация и возбуждение молекул и последующая диссоциа-

ция их с образованием свободных радикалов или атомов. Возникающие под действием излучений активные частицы — ионы, атомы и радикалы, вступают во вторичные процессы. Это приводит к большой сложности радиационно-химического процесса в целом.

Рассмотрим возможные элементарные процессы, которые детально были уже рассмотрены в разделах, посвященных закономерностям распада и образования молекул, фотохимии и химическим реакциям в электрических разрядах.

Если действие излучения начинается с ионизации молекулы A, то процесс можно изобразить в виде

$$A \rightsquigarrow A^+ + e$$

Стрелка с зигзагом указывает на поглощение определенной доли радиации (аналогично символу $+ h\nu$ для фотохимических процессов). Масс-спектрометрические исследования показывают, что наиболее вероятны процессы однократной ионизации исходной молекулы.

Далее возможен процесс нейтрализации и образования возбужденной молекулы A:

$$A^+ + e \longrightarrow A^*$$

Одновременно с этим процессом вырванный при ионизации электрон может быть захвачен другой молекулой M (причем M может быть молекулой того же сорта, что и A, либо отличаться от нее)

$$M + e \longrightarrow M^-$$

Если ион A^+, образованный в исходной реакции, приобретает затем более устойчивую конфигурацию, то нейтрализация может осуществляться путем взаимодействия A^+ с ионом противоположного знака M^-:

$$A^+ + M^- \longrightarrow A^* + M$$

Возбужденная молекула A^* может распадаться на свободные атомы или радикалы R и X либо расщепляться на более мелкие стабильные молекулы B и C:

$$A^* \begin{cases} \longrightarrow R + X \\ \longrightarrow B + C \end{cases}$$

В жидкой фазе более вероятен второй процесс перестройки возбужденной молекулы, который приводит к расщеплению ее на две стабильные молекулы. Возникший ион A^+ может непосредственно расщепляться двумя способами:

$$A^+ \begin{cases} \longrightarrow R^+ + X \\ \longrightarrow B^+ + C \end{cases}$$

При этом одна из двух возможных реакций приводит к образованию свободного радикала и иона свободного радикала, а другая — к образованию молекулы и молекулярного иона. Можно предположить, что первая реакция требует большей затраты энергии.

Как видно из этих схем, под действием радиации возможны самые разнообразные процессы, особенно если участниками реакций являются органические молекулы.

Возникающие свободные радикалы и атомы могут явиться инициаторами цепных процессов. Например, при полимеризации возможны следующие процессы:

$$\begin{aligned} R\bullet + A &\longrightarrow RA\bullet \\ RA\bullet + A &\longrightarrow RA_2\bullet \\ &\cdots\cdots\cdots \\ RA_n\bullet + A &\longrightarrow RA_{n+1}^{\bullet} \end{aligned}$$

Таким образом, излучение может вызывать, например, полимеризацию акрилонитрила в воде.

Под действием γ-лучей во многих полимерах, и в частности, в полиэтилене, увеличивается число поперечных связей, что повышает механическую прочность и термическую стойкость полимера и делает его более стойким по отношению к растворителям. Образование поперечных связей происходит вследствие отщепления боковых цепей, что приводит к образованию радикалов, которые, взаимодействуя с соседними молекулами, образуют с ними химические связи. Во многих случаях результатом облучения является разрыв главных связей, что приводит к уменьшению среднего молекулярного веса. Такое явление наблюдается при образовании полиизобутилена.

Интересные результаты получаются при хлорировании углеводородов. Хлорирование бензола под действием γ-лучей протекает так же, как под действием ультрафиолетового света. Однако в толуоле под действием ультрафиолетового света хлорируется метильная группа, тогда как под действием γ-лучей идет хлорирование в бензольном кольце. Преимущество γ-лучей перед ультрафиолетовыми заключается не только в том, что с помощью первых можно проводить процессы, невозможные при других источниках активации, но и то, что γ-лучи не требуют проведения процесса в стеклянной или в кварцевой аппаратуре.

§ 8. Влияние агрегатного состояния

Для реакций в конденсированной фазе наблюдается ряд специфических процессов, изменяющих течение процесса по сравнению с протеканием его в газовой фазе. Большое увеличение плотности

при переходе от газовой фазы к жидкой увеличивает удельную ионизацию, но одновременно облегчает возможность дезактивации и сокращает длительность пребывания в возбужденном состоянии. Рекомбинация ионов и радикалов облегчается близостью молекул жидкости, играющих роль третьей частицы. Кроме того, возможна непосредственная рекомбинация тех частей молекулы, которые образуются вследствие прямой диссоциации. Это явление наблюдается и в газах с большим молекулярным весом. Вероятность рекомбинации радикалов, возбужденных молекул и ионов возрастает с увеличением молекулярного веса соединений. Чем больше молекула газа, тем больше у нее степеней свободы и тем более длительное время молекула может находиться в состоянии с большим запасом энергии, благодаря распределению этой энергии по степеням свободы. Кроме того, чем больше молекула, тем меньше различие между конфигурацией иона и конфигурацией незаряженной молекулы и тем более вероятен процесс разряда иона без последующего распада. Ниже приведены данные Шепфле и Феллоуса о количестве выделяющегося газа при облучении различных алканов нормального строения электронами с энергией 170 *кэв*:

Углеводород . . .	*н*-Гексан	*н*-Гептан	*н*-Октан	*н*-Декан	*н*-Тетрадекан
Количество газа, выделяющегося за 30 *мин*, $см^3$	57,6	51,4	48,3	41,6	34,9

Очевидно, что с увеличением молекулярного веса углеводорода уменьшается количество образующегося газа.

В растворах и полярных жидкостях эффект сольватации нарушает стабильность образовавшихся ионов и вероятность превращения их в радикалы. Таким образом, причину существенного различия между радиационно-химической активностью данного вещества в жидком и газообразном состояниях следует искать не в различии первичных физических процессов, а в изменении вероятности тех вторичных процессов, которые протекают вслед за первичными актами возбуждения и ионизации.

§ 9. Радиолиз воды

Интересными реакциями, происходящими под действием излучений, является радиолиз воды и водных растворов многих веществ. При действии излучений на воду происходят следующие суммарные реакции:

$$2H_2O \longrightarrow H_2O_2 + H_2$$

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Выход перекиси водорода под действием рентгеновских, γ- и β-лучей оказывается значительным только в том случае, если вода

содержит растворенный кислород. При отсутствии кислорода указанные реакции протекают с очень небольшим выходом. При радиолизе под действием α-частиц выход перекиси водорода в воде, насыщенной кислородом и полностью свободный от него, одинаков.

Первичное химическое действие инициирующего излучения приводит к образованию радикалов H и OH· по схеме

$$\begin{aligned} H_2O &\rightsquigarrow H_2O^+ + e \\ H_2O^+ + aq &\longrightarrow H^+aq + OH\cdot \\ e + H_2O + aq &\longrightarrow OH^-aq + H \\ H^+_{aq} + OH^-aq &\longrightarrow H_2O \\ \hline H_2O &\rightsquigarrow OH\cdot + H \end{aligned}$$

Пространственное распределение этих радикалов сразу после их образования зависит от вида инициирующих излучений. При прохождении α-частиц, протонов малой энергии и электронов малой энергии большие концентрации радикалов образуются вдоль треков частиц. Эти радикалы реагируют друг с другом, что приводит к образованию водорода, перекиси водорода и воды по схемам

$$\begin{aligned} H + H &\longrightarrow H_2 \\ OH\cdot + OH\cdot &\longrightarrow H_2O_2 \\ H + OH\cdot &\longrightarrow H_2O \end{aligned}$$

Таким образом, можно считать, что под действием излучений протекают две реакции:

$$\begin{aligned} 2H_2O &\rightsquigarrow H_2O_2 + H_2 \\ H_2O &\rightsquigarrow H + OH\cdot \end{aligned}$$

Аналогичные реакции протекают в воде, содержащей растворенный кислород, и под действием γ-излучения. Если вода не содержит растворенного кислорода, эти реакции почти незаметны.

При отсутствии растворенных веществ в чистой воде протекают также реакции

$$\begin{aligned} H + H_2O_2 &\longrightarrow H_2O + OH\cdot \\ OH\cdot + H_2 &\longrightarrow H_2O + H \end{aligned}$$

Эти реакции можно рассматривать как обратные цепные реакции, приводящие к уничтожению продуктов разложения воды. Для перекиси водорода возможна еще одна реакция, тормозящая ее разложение:

$$\begin{aligned} H_2O_2 + OH\cdot &\longrightarrow H_2O + HO_2\cdot \\ HO_2\cdot + H &\longrightarrow H_2O_2 \end{aligned}$$

Радикалы, возникшие в результате реакции, способны реагировать с растворенными веществами.

Многие добавленные в воду вещества могут тормозить обратные реакции, так как вызывают рекомбинацию радикалов. Во многих случаях растворенные вещества либо окисляются, либо восстанавлнваются, реагируя с радикалами гидроксила, атомами водорода и молекулами перекиси водорода. Например, в присутствии ионов брома могут происходить следующие реакции:

$$Br^- + OH\cdot \longrightarrow Br + OH^-$$
$$Br + H \longrightarrow Br^- + H^+$$

Присутствие в растворе кислорода приводит к образованию свободных радикалов $HO_2\cdot$ по реакции

$$H + O_2 \longrightarrow HO_2\cdot$$

Эти радикалы, с одной стороны, реагируют с перекисью водорода и гидроксилом, причем образуется кислород по реакциям

$$H_2O_2 + HO_2\cdot \longrightarrow H_2O + OH\cdot + O_2$$
$$OH\cdot + HO_2\cdot \longrightarrow H_2O + O_2$$

С другой стороны, они участвуют в реакциях образования перекиси водорода следующим путем:

$$HO_2\cdot + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$$
$$H + HO_2\cdot \longrightarrow H_2O_2$$

По этим реакциям и образуется перекись водорода под действием γ-излучения в воде, содержащей растворенный кислород.

§ 10. Радиолиз водных растворов

Как уже было сказано, образованием радикалов H, $OH\cdot$ и $HO_2\cdot$ можно объяснить окислительно-восстановительные реакции, происходящие в водных растворах многих веществ под действием излучений. Например, при облучении кислых растворов сульфата двухвалентного железа в кислом растворе в отсутствие кислорода воздуха осуществляется реакция

$$Fe^{2+} + OH\cdot \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

В растворе, насыщенном воздухом, образуются радикалы $HO_2\cdot$, которые реагируют с ионами двухвалентного железа по реакции

$$Fe^{2+} + HO_2 \longrightarrow HO_2^-\cdot + Fe^{3+}$$

Кроме того, окислителем может быть и образующаяся перекись водорода.

Раствор бихромата калия в кислой среде восстанавливается под действием рентгеновских и γ-лучей. Растворы KIO_3 восстанавливаются под действием α- и рентгеновских лучей. Таким же образом удается осуществить процесс окисления бензола в фенол. Облучение водных растворов бензола в отсутствие кислорода приводит к образованию фенола и дифенила по следующей схеме:

$$C_6H_6 + OH\cdot \longrightarrow O_6H_5\cdot + H_2O$$
$$C_6H_5\cdot + OH\cdot \longrightarrow C_6H_5OH$$
$$C_6H_5\cdot + C_6H_5\cdot \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5$$

В присутствии растворенного в воде кислорода выход фенола возрастает в несколько раз. Это объясняется тем, что кислород, образуя в воде радикалы $HO_2\cdot$, удаляет из реагирующей смеси атомы H и замедляет тем самым рекомбинацию атомного водорода со свободными гидроксилом и с фенильными радикалами, приводящую к образованию воды и бензола. Кроме того, радикал $HO_2\cdot$, взаимодействуя со свободным фенолом, образует гидроперекись фенола, которая, разлагаясь, образует фенол.

Очень интересно явление защиты от разложения под действием излучений одного растворенного вещества другим. Так, при действии рентгеновских лучей на водные растворы ацетона происходит его разложение, но добавление муравьиной кислоты в количестве, не меньшем 0,1 от количества ацетона, практически полностью защищает ацетон от разложения рентгеновскими лучами.

§ 11. Ионный и радиационно-химический выход

Для количественной оценки химических процессов, происходящих под действием излучений, пользуются числом молекул G, реагирующих при поглощении 100 *эв* энергии излучения, или числом электрон-вольт, вызывающих превращение одной молекулы вещества, т. е. величиной $100/G$. Величина G называется *радиационно-химическим выходом.*

Для характеристики процесса, протекающего под действием излучения, в радиационной химии иногда пользуются понятием *ионный выход.* Под ионным выходом подразумевают отношение числа молекул, прореагировавших под действием излучения, к числу пар ионов, возникших при поглощении той же дозы излучения. Это понятие применимо только к таким реакциям в газовой фазе, для которых можно определить число возникших пар ионов. Что же касается реакций в конденсированных средах, где число образовавшихся пар ионов определить невозможно, то это понятие неприменимо. Кроме того, понятие «ионный выход» не учитывает существенную роль, которую играют атомы, радикалы и возбужденные молекулы, возникающие под действием излучения.

§ 12.* Кинетика радиолиза растворов

Кинетику реакций радиолиза в разбавленных водных растворах часто можно описать простым уравнением

$$\frac{dn}{dt} = k_1 I - k_2 nc - (k_3 + k_4) n^2 \qquad \text{(XI, 2)}$$

где dn/dt — изменение концентрации радикалов со временем; I — мощность дозы; c — концентрация растворенного вещества; k_1 — количество образовавшихся радикалов, отнесенных к единице дозы, за исключением радикалов, которые не могут выйти из той области пространства, где они образовались; эти радикалы не встречают молекул растворенного вещества и, следовательно, не участвуют в реакциях его превращения под влиянием излучения; k_2 — константа скорости реакции удаления радикалов путем взаимодействия их с растворенным веществом; k_3 — константа скорости рекомбинации радикалов путем соударений с молекулами жидкости; k_4 — константа скорости реакции взаимодействия радикалов.

В то время как величина c постоянна во всем объеме системы, число n радикалов в 1 $см^3$ никогда не бывает одинаковым из-за потери энергии, ионизирующей частицы вдоль трека. Характер и степень этой неоднородности следует учитывать при рассмотрении приведенного уравнения, которое, очевидно, дает только качественную характеристику процесса.

Скорость химической реакции характеризуется скоростью исчезновения растворенного вещества, для которой можно написать:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 Pnc \qquad \text{(XI, 3)}$$

где P — вероятность того, что при исчезновении радикала в результате взаимодействия с растворенной молекулой последняя изменится химически.

Концентрацию радикалов, входящую в формулу (XI, 3), можно найти для стационарного состояния, когда

$$\frac{dn}{dt} = 0 \qquad \text{(XI, 4)}$$

или

$$k_1 I - k_2 nc - (k_3 + k_4) n^2 = 0 \qquad \text{(XI, 5)}$$

Если

$$k_2 c \gg (k_3 + k_4) n \qquad \text{(XI, 6)}$$

то последним членом в выражении (XI, 5) можно пренебречь и, следовательно,

$$k_1 I = k_2 nc \qquad \text{(XI, 7)}$$

Подставив найденное значение n в выражение (XI, 3), получим

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 PI \qquad \text{(XI, 8)}$$

т. е. скорость изменения концентрации растворенного вещества не зависит от его концентрации. Дифференциальный ионный выход, определенный как частное от деления скорости реакции на скорость образования пар ионов в данный момент, при этом не зависит ни от концентрации растворенного вещества, ни от мощности дозы.

Если же

$$k_2 c \ll (k_3 + k_4) n \qquad \text{(XI, 9)}$$

то в выражении (XI, 5) можно пренебречь вторым слагаемым. Тогда

$$k_1 I = (k_3 + k_4)\, n^2 \qquad \text{(XI, 10)}$$

откуда

$$n = \left(\frac{k_1 I}{k_3 + k_4}\right)^{1/2} \qquad \text{(XI, 11)}$$

Подставив выражение (XI, 11) в уравнение (XI, 3), получим

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 P c \left(\frac{k_1 I}{k_3 + k_4}\right)^{1/2} \qquad \text{(XI, 12)}$$

т. е. скорость изменения концентрации растворенного вещества пропорциональна его концентрации и квадратному корню из мощности дозы.

Образующиеся радикалы могут реагировать не только с исходными веществами, но и с продуктами реакции. В этом случае кинетическое уравнение (XI, 3) следует записать в виде

$$\frac{dn}{dt} = k_1 I - k_2 n c_1 - k_2' n c_2 - (k_3 + k_4)\, n^2 \qquad \text{(XI, 13)}$$

где c_1 и c_2 — концентрации исходного и образующегося вещества соответственно.

Если $k_2 \approx k_2'$, то выражение (XI, 13) можно записать так:

$$\frac{dn}{dt} = k_1 I - k_2 n c_0 - (k_3 + k_4)\, n^2 \qquad \text{(XI, 14)}$$

где $c_0 = c_1 + c_2$.

Если справедливо неравенство (XI, 6), то для стационарного состояния

$$n = \frac{k_1 I}{k_2 c_0} \qquad \text{(XI, 15)}$$

Подставив выражение (XI, 15) в уравнение (XI, 3), получим

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 P I \frac{c}{c_0} \qquad \text{(XI, 16)}$$

Проинтегрировав это выражение, найдем

$$c = c_0 e^{-k_1 P I t / c_0} \qquad \text{(XI, 17)}$$

т. е. концентрация растворенного вещества экспоненциально уменьшается с дозой. Такая зависимость наблюдается для реакции окисления гемоглобина в метгемоглобин под действием рентгеновских лучей.

ГЛАВА XII

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 1. Классификация химических процессов. Катализ

Большинство химических процессов являются процессами активированными, т. е. идут через активный комплекс, состав, строение и свойства которого определяют кинетические свойства системы — скорость реакции, ее направление, влияние на нее внешних факторов и др. До сих пор рассматривались случаи, когда в состав активного комплекса входили молекулы лишь исходных реагирующих веществ. Между тем чрезвычайно распространены реакции, в которых в состав активного комплекса входят вещества, стехиометрически не являющиеся участниками реакции. В процессе распада промежуточного соединения получаются продукты реакции, а входившее в состав этого соединения постороннее вещество регенерируется. Это вещество к концу реакции оказывается неизменным как по химическому составу, так и по количеству; возможны лишь физические изменения в отдельных случаях. Известно два основных типа подобных явлений:

1) реагирующие вещества и дополнительная компонента активного комплекса находятся в одной фазе, например газообразной или конденсированной и 2) реагирующие вещества и дополнительная компонента находятся в разных фазах, а активный комплекс образуется на границе раздела фаз.

Явление, при котором в состав активного комплекса входит вещество, не участвующее стехиометрически в суммарном процессе, но изменяющее кинетические свойства системы, получило название *катализа*, а сама дополнительная компонента — *катализатора*.

На основании выше сказанного все химические процессы с термическим возбуждением в зависимости от состава активного комплекса можно подразделить на следующие.

1. *Гомогенные некаталитические процессы* — активный комплекс представляет собой ту или иную конфигурацию, состоящую из исходных молекул реагирующих веществ или из промежуточных продуктов, возникающих из исходных веществ.

2. *Гомогенные каталитические процессы* — в образовании активного комплекса кроме исходных молекул принимают участие вещества, находящиеся в одной фазе с реагирующими молекулами, но не входящие в стехиометрическое уравнение реакции.

3. *Гетерогенные каталитические процессы* — в образовании активного комплекса кроме исходных молекул принимает участие не входящее в стехиометрическое уравнение реакции вещество, находящееся с реагирующими молекулами в разных фазах. Активный комплекс, как правило, образуется на границе раздела фаз, являясь во многих случаях поверхностной системой хемосорбционного типа.

В каталитических реакциях, особенно гомогенных, в состав активного комплекса иногда входит одно из исходных веществ или один из продуктов реакции и, таким образом, в ходе реакции происходит изменение концентрации катализатора. Такие процессы получили название *автокаталитических* *.

Каталитические явления сложны и многообразны, поэтому общие определения требуют уточнения и детализации.

Поскольку концентрация активного комплекса составляет лишь малую долю от концентрации исходных веществ, даже ничтожное количество катализатора часто меняет кинетические свойства системы. Например, для заметного изменения скорости окисления сернистокислого натрия в водном растворе достаточно 10^{-13} *г-экв* катализатора (сернокислой меди) на 1 *л* раствора.

Различные катализаторы могут образовывать с одними и теми же исходными веществами как однотипные, так и различно построенные активные комплексы. В последнем случае разница в конфигурациях активного комплекса может привести к изменению направления процесса и из одних и тех же исходных веществ могут образоваться различные продукты. Свойство катализаторов изменять направление процесса, особенно отчетливо проявляющееся, как будет показано ниже, в гетерогенных системах, называется *селективностью.*

Как уже отмечалось, под неизменяемостью катализатора в процессе имеют в виду постоянство его количества и химического состава до и после реакции. Физическое же состояние катализатора, входящего в состав активного комплекса, может существенно изменяться. Например, крупнокристаллическая двуокись марганца, катализирующая распад бертолетовой соли, после реакции превращается в мелкокристаллический порошок. Известны случаи, когда после длительного контактирования существенно изменялось

---

* Для полной общности эта классификация должна быть дополнена случаями специфических (не термических) способов активации исходных молекул, т. е. фотохимическими и электрохимическими реакциями и реакциями под действием электроразряда и излучений.

состояние поверхностных слоев твердого тела — гетерогенного катализатора.

Скорость каталитической реакции может быть больше или меньше скорости некаталитической, т. е. катализатор, входящий в состав активного комплекса, может или ускорять реакцию — *положительный катализ*, или замедлять ее — *отрицательный катализ*. Однако такое сравнение практически не всегда возможно, поскольку некоторые процессы в отсутствие катализатора вообще не протекают, а некаталитически исходные вещества взаимодействуют в другом направлении *.

Из этого отнюдь не следует, что катализатор может вызвать термодинамически невозможный процесс. Поскольку катализатор входит в состав лишь промежуточного соединения, термодинамическая возможность процесса определяется разностью уровней свободной энергии конечного и начального состояний. Таким образом, химический процесс и в присутствии катализатора идет в направлении минимума свободной энергии в системе, а катализатор лишь ускоряет (или замедляет) этот процесс, т. е. не способен смещать положения равновесия. Это же заключение можно сделать и на основании рассмотрения следующей модели: представим себе изотермическую систему, состоящую из газообразных компонентов, в которой термодинамически возможна реакция с изменением числа молей. Предположим, что существует катализатор, смещающий положение равновесия. Тогда, попеременно вводя в систему и выводя из нее катализатор, можно будет при отсутствии разности температур неограниченно получать работу расширения и сжатия газов. Следовательно, сделанное предположение о возможности смещения равновесия в присутствии катализатора приводит к возможности построения вечного двигателя второго рода, т. е. к нарушению второго закона термодинамики.

Это общее правило о невозможности смещения равновесия в присутствии катализатора справедливо с одной оговоркой: если в результате реакции резко изменяется физическое состояние катализатора, то равновесие может сместиться на величину, соответствующую изменению свободной энергии. Как правило, этот эффект настолько мал, что практического значения не имеет.

Катализ имеет огромное значение в технике и природе. Подбирая соответствующим образом катализаторы, можно осуществить процессы в желаемом направлении и с нужной скоростью. Область применения каталитических реакций в химической промышленности в настоящее время совершенно необозрима. Напомним лишь, что такие важные процессы, как производство серной кислоты, синтез аммиака, окисление аммиака до азотной кислоты и многие другие, являются каталитическими.

---

* Поэтому и не являются общими определения катализа, основанные на сравнении скоростей каталитической и некаталитической реакций.

Можно утверждать, что без катализа вообще была бы невозможна жизнь. Достаточно сказать, что лежащий в основе жизнедеятельности процесс ассимиляции двуокиси углерода хлорофиллом растений является фотохимическим и каталитическим процессом. Простейшие органические вещества, полученные в результате ассимиляции, претерпевают затем ряд сложных превращений. В химические функции живых клеток входит разложение и синтез белка, жиров, углеводов, синтез различных, часто весьма сложных молекул. Таким образом, клетка является своеобразной и весьма совершенной химической лабораторией, а если учесть, что все эти процессы каталитические — лабораторией каталитической. Катализаторами биологических процессов являются особые вещества — *ферменты*. Если сравнивать известные нам неорганические катализаторы с ферментами, то прежде всего поражает колоссальная каталитическая активность ферментов. Так, 1 *моль* фермента алкогольдегидрогеназа в 1 *сек* при комнатной температуре превращает 720 *моль* спирта в уксусный альдегид, в то время как промышленные катализаторы того же процесса (в частности, медь) при 200 °С в 1 *сек* превращают не больше 0,1—1 *моль* на один грамм-атом катализатора. Или, например, 1 *моль* фермента каталазы при 0 °С разлагает в одну секунду 200 000 *моль* перекиси водорода. Наиболее же активные неорганические катализаторы (платиновая чернь) при 20 °С разлагают 10—80 *моль* перекиси в 1 *сек* на одном грамм-атоме катализатора. Приведенные примеры показывают, что природные биологические катализаторы во много раз превосходят по активности синтетические неорганические катализаторы. Высокая специфичность и направленность действия, а также способность перерабатывать огромное количество молекул субстрата за короткое время при температуре существования живого организма и позволяет ферментам в достаточном количестве давать необходимые для жизнедеятельности соединения или уничтожать накапливающиеся в процессе жизнедеятельности бесполезные, а иногда и вредные продукты.

Из сказанного ясно, насколько важно знать строение и механизм действия биологических катализаторов. Этим вопросам посвящен раздел науки — *биокатализ*. Знание механизма действия ферментов позволяет, моделируя биологические системы, совершенствовать и обычные неорганические катализаторы. Кроме того, каталитическая активность ферментов широко используется в промышленности в разнообразных бродильных процессах.

Гомогенные каталитические реакции

§ 2. Общие кинетические закономерности

Многие реакции в газовой фазе носят отчетливый каталитический характер. Таковы, в частности, процессы, катализатором которых является молекулярный иод. Например, мономолекулярный некаталитический пиролиз диэтилового эфира приводит к образованию метана, этилена и окиси углерода:

$$C_2H_5OC_2H_5 \rightleftarrows 2CH_4 + \frac{1}{2}C_2H_4 + CO$$

В присутствии иода скорость распада эфира увеличивается примерно в 10 000 раз, и в результате образуются этан, метан и окись углерода:

$$C_2H_5OC_2H_5 \rightleftarrows C_2H_6 + CH_4 + CO$$

т. е. присутствие катализатора вызывает изменение не только скорости, но и направления процесса. В данном случае это связано

с изменением механизма реакции. Первичный процесс заключается в расщеплении под действием иода молекулы эфира и образовании в качестве промежуточных соединений иодэтана, иодистого водорода и уксусного альдегида:

$$C_2H_5OC_2H_5 + I_2 \longrightarrow CH_3CH_2I + HI + CH_3CHO$$

Вторичные процессы, приводящие к образованию продуктов реакции, заключаются в образовании этана с регенерацией катализатора:

$$CH_3CH_2I + HI \longrightarrow C_2H_6 + I_2$$

и в распаде уксусного альдегида:

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

По сравнению с некаталитической реакцией ($E = 51\,800$ *кал/моль*) в этой каталитической реакции энергия активации снижается на 17 800 *кал/моль*. Если предположить, что для реакций в газовой фазе при одинаковых условиях значения предэкспоненциальных множителей близки, то для отношения скоростей каталитнческой и некаталитической реакций получим

$$\frac{\text{Скорость каталитической реакции}}{\text{Скорость некаталитической реакции}} = \frac{e^{-34\,000/RT}}{e^{-51\,800/RT}} = e^{17\,800/RT}$$

При 700 °К это отношение равно $3{,}45 \cdot 10^5$, что примерно в 30 раз превышает экспериментально наблюдаемый эффект. Это объясняется приближенностью допущения о равенстве предэкспонент: поскольку в разбираемом случае меняется направление реакции, по разным причинам (стереометрия столкновений, изменение числа эффективных степеней свободы, наконец, изменение эффективного диаметра столкновения) следует ожидать и изменения числового значения предэкспоненциального множителя. Этим и следует объяснять расхождение между расчетными и опытными данными.

Таблица XII, 1. **Некоторые каталитические реакции в газовой фазе (катализатор — молекулярный иод)**

Распадающаяся молекула	Энергия активации, *кал/моль*		$\Delta E = E_1 - E_2$, *кал/моль*	Ускорение при 700 °К	
	для некаталитической реакции E_1	для каталитической реакции E_2		расчетное $e^{\Delta E/RT}$	полученное опытным путем
$CH_3OC_2H_5$	46 000	38 000	8 000	$3{,}17 \cdot 10^2$	10^2
$C_2H_5OC_2H_5$	51 800	34 000	17 800	$3{,}45 \cdot 10^5$	10^4
$C_3H_7OC_3H_7$	60 500	28 500	22 000	$6{,}94 \cdot 10^6$	10^5
CH_3CHO	45 500	32 500	13 000	$1{,}14 \cdot 10^4$	10^4

В табл. XII, 1 дана сводка сравнительных данных о кинетике реакций, ускоряемых молекулярным иодом. Механизм этих реак-

ций сходен с механизмом распада диэтилового эфира. Характерным во всех случаях является изменение направления процесса в присутствии катализатора. Если ограничиться рассмотрением данных для распада трех простых эфиров, то бросается в глаза следующая закономерность: для некаталитической реакции энергия активации увеличивается с усложнением молекулы, для каталитической — уменьшается. Ускорение, как видно из двух последних столбцов таблицы, обусловлено в основном снижением энергии активации в присутствии катализатора. Предэкспоненты увеличиваются не более чем в 70 раз; этот эффект, по-видимому, также усиливается с усложнением молекулы распадающегося вещества.

Гомогенно-каталитические реакции особенно распространены при проведении процессов в жидкой фазе. К таким процессам относятся ускоряющиеся под действием водородных ионов реакции этерификации и гидролиза сложных эфиров, инверсии сахаров, мутаротации глюкозы, а также катализируемый некоторыми анионами и катионами распад перекиси водорода в водных растворах. Кроме того, гомогенно-каталитическими являются реакции полимеризации олефинов в жидкой фазе под действием серной кислоты, полимеризация олефинов в жидкой и паровой фазах в присутствии трехфтористого бора или фтористого водорода и многие другие.

Во всех этих процессах, как и в рассмотренных выше, роль катализатора формально сводится к снижению энергии активации и, следовательно, к ускорению реакции. Кроме того, участие катализатора в процессе приводит к усложнению кинетического закона протекания реакции и появлению новых, неизвестных в некаталитической кинетике кинетических уравнений. Рассмотрим для примера бимолекулярную реакцию, идущую в отсутствие катализатора по схеме

$$A + B \longrightarrow AB^* \longrightarrow \text{Продукты}$$

В присутствии катализатора К, который принимает участие в образовании активного комплекса, первая стадия — образование промежуточного соединения, идет по схеме

$$A + B + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ABK^*$$

Следуя теории активного комплекса, считаем, что существует равновесие между исходными веществами и активным комплексом. Это допущение, как будет показано ниже, не обязательно, но определяет вид получаемого кинетического уравнения. Следовательно, правильность его в конкретных случаях может быть проверена экспериментально. Скорость процесса в целом определяется скоростью распада активного комплекса в направлении образова-

ния продуктов реакции и регенерации катализатора:

$$АВК^* \xrightarrow{k_2} К + \text{Продукты}$$

Из условия равновесия первой стадии имеем

$$k_1 [A] [B] \{[K] - [ABK^*]\} = k_2 [ABK^*] \qquad (XII, 1)$$

где $\{[K] - [ABK^*]\}$ — количество катализатора, находящегося в свободном состоянии.

Из уравнения (XII, 1) находим концентрацию активного комплекса

$$[ABK^*] = \frac{k_1 [A] [B] [K]}{k_2 + k_1 [A] [B]} \qquad (XII, 2)$$

Следовательно, скорость процесса в целом описывается уравнением

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3 [ABK^*] = \frac{k_3 k_1 [A] [B]}{k_2 + k_1 [A] [B]} [K] \qquad (XII, 3)$$

В частных случаях уравнение (XII, 3) может иметь более простую форму. Так, если равновесие между исходными веществами и активным комплексом сдвинуто в сторону активного комплекса, т. е. $k_1 \gg k_2$, то и $k_1 [A][B] \gg k_2$. Тогда из уравнения (XII, 3) получим

$$-\frac{d[A]}{dt} \approx k_3 [K] \qquad (XII, 4)$$

Если же равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ, то $k_2 \gg k_1 [A][B]$ и уравнение (XII, 3) примет вид

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1}{k_2} [A] [B] [K] \qquad (XII, 5)$$

Из уравнений (XII, 3)—(XII, 5) следует, что какой бы вид ни имел кинетический закон, во всех случаях скорость процесса *прямо пропорциональна концентрации катализатора*. Справедливость этого правила полностью подтверждается экспериментом. Исключение составляют лишь случаи большого избытка катализатора, в результате чего лимитирующими скорость процесса могут оказаться не кинетические, а чисто физические закономерности (например, диффузия растворенного вещества к катализатору).

На рис. XII, 1 показаны пути рассмотренной реакции по некаталитическому и каталитическому механизмам. Согласно этой схеме разница в энергиях активации есть не что иное, как энтальпия образования активного комплекса, в состав которого входит катализатор, из активного комплекса, состоящего только из исходных веществ. Этот же рисунок иллюстрирует случай, когда катализатор K_2 вызывает процесс, вообще не идущий без его уча-

стия и приводящий к образованию иных продуктов реакции по сравнению с результатом действия катализатора K_1 и результатом некаталитической реакции. Опыт дает много примеров подобного селективного действия катализаторов. Например, окисление тиосульфат-иона перекисью водорода в водном растворе в присутствии иодид-ионов описывается следующим стехиометрическим уравнением:

$$2S_2O_3^{2-} + H_2O_2 + 2H^+ = S_4O_6^{2-} + 2H_2O$$

Если же в качестве катализатора применить молибденовую кислоту, то направление реакции изменится, и конечными продуктами будут сульфат-ион и вода:

$$S_2O_3^{2-} + 4H_2O_2 = 2SO_4^{2-} + 2H^+ + 3H_2O$$

Изменение направления реакции и в этом случае связано с изменением характера состава и строения активного комплекса. В первом случае реакция идет в три стадии с образованием двух промежуточных веществ IO^- и I_2 по следующей схеме:

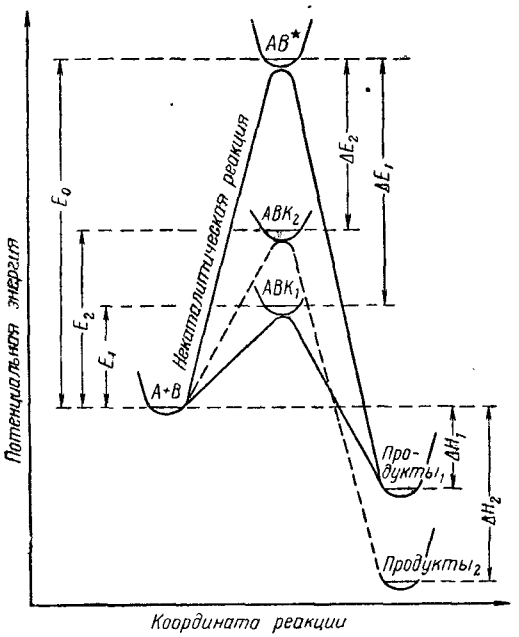


Рис. XII, 1. Кривые потенциальной энергии вдоль координаты реакции для некаталитического и гомогенно-каталитического процессов.

1) взаимодействие одного из исходных веществ с катализатором с образованием первого промежуточного вещества

$$I^- + H_2O_2 \longrightarrow IO^- + H_2O$$

2) первое промежуточное вещество, взаимодействуя с катализатором, дает второе промежуточное вещество

$$I^- + IO^- + 2H^+ \longrightarrow I_2 + H_2O$$

3) взаимодействие второго исходного вещества с активным комплексом приводит к получению продуктов реакции и регенерации катализатора

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Во втором же случае активным комплексом является пермолибдат-ион, и реакция протекает по схеме:

1) образование активного комплекса

$$MoO_4^{2-} + 4H_2O_2 \longrightarrow MoO_8^{2-} + 4H_2O$$

2) образование продукта реакции и регенерации катализатора

$$MoO_8^{2-} + S_2O_3^{2-} + H_2O \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+ + MoO_4^{2-}$$

При выводе уравнения (XII, 3) было сделано предположение о наличии равновесия между исходными веществами и активным комплексом. Теперь рассмотрим вывод кинетического уравнения без этого допущения. Одновременно изменим предполагаемый механизм, считая, что активный комплекс образуется при взаимодействии катализатора только с одним из исходных веществ, т. е. реакция без катализатора идет по схеме:

$$A + B \longrightarrow AB^* \longrightarrow \text{Продукты}$$

в присутствии катализатора К механизм ее следующий:

$$A + K \xrightarrow{k_1} AK^*$$

$$AK^* + B \xrightarrow{k_3} K + \text{Продукты}$$

В данном случае условие равновесия заменяется условием стационарности:

$$\frac{d[AK^*]}{dt} = k_1[A]([K] - [AK^*]) - k_3[B][AK^*] = 0 \qquad \text{(XII, 6)}$$

из которого получаем:

$$[AK^*] = \frac{k_1[A][K]}{k_1[A] + k_3[B]} \qquad \text{(XII, 7)}$$

Учитывая, что

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_3[B][AK^*] \qquad \text{(XII, 8)}$$

получаем для скорости реакции выражение

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3k_1[A][B]}{k_1[A] + k_3[B]}[K] \qquad \text{(XII, 9)}$$

И в этом случае определенное практическое значение имеют предельные формы кинетического уравнения, вытекающие из условий:
при $k_1[A] \gg k_3[B]$ имеем

$$-\frac{d[A]}{dt} \approx k_3[B][K] \qquad \text{(XII, 10)}$$

и при $k_3[B] \gg k_1[A]$ имеем

$$-\frac{d[A]}{dt} \approx k_1[A][K] \qquad \text{(XII, 11)}$$

В табл. XII, 2 приведены различные формы кинетических уравнений для мономолекулярной и бимолекулярной (относительно исходных веществ) гомогенно-каталитических реакций. Из приведенных соотношений видно, что правило прямой пропорциональности между скоростью и концентрацией катализатора выполняется во всех случаях, независимо от механизма образования активного

Таблица XII, 2. **Типичные формы кинетических уравнений для некоторых гомогенно-каталитических реакций**

Механизм	Кинетическое уравнение	Предельные условия	
A + B → Продукты			
$A + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AK^*$ $AK^* + B \xrightarrow{k_3} K + AB$	$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A][B]}{k_2 + K_1 [A]}[K]$	$k_1[A] \gg k_2$ $-\frac{d[A]}{dt} \approx k_3[B][K]$	$k_2 \gg k_1[A]$ $-\frac{d[A]}{dt} \approx \frac{k_3 k_1}{k_2}[A][B][K]$
$A + B + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ABK^*$ $ABK^* \xrightarrow{k_3} K + AB$	$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A][B]}{k_2 + k_1 [A][B]}[K]$	$k_1[A][B] \gg k_2$ $-\frac{d[A]}{dt} \approx k_3[K]$	$k_2 \gg k_1[A][B]$ $-\frac{d[A]}{dt} \approx \frac{k_3 k_1}{k_2}[A][B][K]$
$A + K \xrightarrow{k_1} AK^*$ $AK^* + B \xrightarrow{k_3} K + AB$	$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A][B]}{k_1 [A] + k_3 [B]}[K]$	$k_1[A] \gg k_3[B]$ $-\frac{d[A]}{dt} \approx k_3[B][K]$	$k_3[B] \gg k_1[A]$ $-\frac{d[A]}{dt} \approx k_1[A][K]$
$A + B + K \xrightarrow{k_1} ABK^*$ $ABK^* \xrightarrow{k_3} K + AB$	$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [A][B]}{k_3 + k_1 [A][B]}[K]$	$k_1[A][B] \gg k_3$ $-\frac{d[A]}{dt} \approx k_3[K]$	$k_3 \gg k_1[A][B]$ $-\frac{d[A]}{dt} \approx k_1[A][B][K]$
AB → Продукты			
$AB + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AK^* + B$ $AK^* \xrightarrow{k_3} K + A$ $AB + K \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ABK^*$ $ABK^* \xrightarrow{k_3} A + B + K$	$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [AB]}{k_2 [B] + k_1 [AB]}[K]$	$k_1[AB] \gg k_2[B]$ $-\frac{d[A]}{dt} \approx k_3[K]$	$k_2[B] \gg k_1[AB]$ $-\frac{d[A]}{dt} \approx \frac{k_3 k_1}{k_2} \cdot \frac{[AB]}{[B]}[K]$
$AB + K \xrightarrow{k_1} AK^* + B$ $AK^* \xrightarrow{k_3} K + A$ $AB + K \xrightarrow{k_1} ABK^*$ $ABK^* \xrightarrow{k_3} A + B + K$	$-\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_3 k_1 [AB]}{k_3 + k_1 [AB]}[K]$	$k_1[AB] \gg k_3$ $-\frac{d[A]}{dt} \approx k_3[K]$	$k_3 \gg k_1[AB]$ $-\frac{d[A]}{dt} \approx k_1[AB][K]$

комплекса. Кинетический же закон в общем случае зависит от принятого механизма образования и состава активного комплекса. Исключение составляют только два попарно кинетически неразличимых механизма образования активного комплекса в мономолекулярной (относительно исходных веществ) каталитической реакции. Из сказанного следует, что установление кинетического закона на основании экспериментальных данных часто дает возможность выяснить механизм реакции и определить состав активного комплекса. Способы практического применения приведенных уравнений будут рассмотрены ниже.

§ 3. Гомогенный распад перекиси водорода

Каталитический распад перекиси водорода в водном растворе ускоряется многими ионами, например $Cr_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, Fe^{2+}, Fe^{3+} и др. Поскольку эта реакция является модельной для определения активности некоторых ферментов, в частности каталазы, она часто называется *каталазным процессом.*

На основании этой реакции Е. И. Шпитальский в 1926 г. сформулировал основные положения теории гомогенного катализа. Н. И. Кобозеву с сотрудниками (начиная с 1931 г.) удалось выделить в чистом виде ряд промежуточных продуктов этой реакции и изучить их кинетические свойства.

Основные положения теории по Шпитальскому следующие:

1. Катализатор является таким веществом, которое переводит реагирующее вещество в реакционноспособное состояние, представляющее собой неустойчивый активный комплекс.

2. Образование промежуточного соединения является обратимым и относительно быстрым процессом.

3. Неустойчивый активный комплекс относительно медленно распадается, при этом образуются продукты реакции и регенерируется катализатор.

4. Общая скорость процесса пропорциональна концентрации активного комплекса.

Если образование промежуточного продукта выражается уравнением

$$nA + K \rightleftarrows M$$

(где A — молекула исходного вещества; K — молекула катализатора; M — молекула промежуточного вещества), то константа равновесия между исходным и промежуточным веществами

$$K = \frac{[M]}{[A]^n([K]_0 - [M])} \qquad \text{(XII, 12)}$$

где $[K]_0$ — исходная концентрация катализатора.

Отсюда

$$[M] = \frac{K[A]^n[K]_0}{1 + K[A]^n} \qquad \text{(XII, 13)}$$

Поскольку скорость процесса в целом определяется скоростью распада промежуточного вещества

$$M \xrightarrow{k_r} \text{Конечные продукты} + K$$

будем иметь

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_r[M] = \frac{k_r K[A]^n [K]_0}{1 + K[A]^n} \qquad (XII, 14)$$

Итак, во-первых, скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора, во-вторых, кинетически уравнение дает дробный порядок процесса, лежащий между нулевым и n-ым. Действительно, если $K[A]^n \gg 1$ (равновесие сдвинуто в сторону образования промежуточного продукта), формальный порядок по исходному веществу равен нулевому:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_r[K]_0 \qquad (XII, 15)$$

Если же $K[A]^n \ll 1$ (равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ), то

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_r K[A]^n [K]_0 \qquad (XII, 16)$$

т. е. порядок реакции по исходному веществу будет равен n.

Наиболее детально справедливость этой теории была проверена Н. И. Кобозевым на примере распада H_2O_2 в присутствии MoO_4^{2-}. Оказалось возможным выделить три промежуточных продукта и изучить кинетические свойства каждого из них. Прежде всего были идентифицированы желтый пермолибдат Na_2MoO_6

$$2H_2O_2 + MoO_4^{2-} \rightleftarrows MoO_6^{2-} + 2H_2O$$

и красный пермолибдат Na_2MoO_8

$$4H_2O_2 + MoO_4^{2-} \rightleftarrows MoO_8^{2-} + 4H_2O$$

Оба пермолибдата кинетически неустойчивы, причем скорость распада красного пермолибдата по уравнению

$$MoO_8^{2-} \longrightarrow MoO_4^{2-} + 2O_2$$

в 4,5 раза больше скорости распада желтого пермолибдата по уравнению

$$MoO_6^{2-} \longrightarrow MoO_4^{2-} + O_2$$

Дальнейшее изучение показало, что эта сравнительно простая схема осложняется еще двумя обстоятельствами: во-первых, красный пермолибдат претерпевает побочный частичный распад до желтого

$$MoO_8^{2-} \longrightarrow MoO_6^{2-} + O_2$$

а, во-вторых, желтый пермолибдат, взаимодействуя с катализатором, дает еще один промежуточный продукт

$$MoO_6^{2-} + MoO_4^{2-} \longrightarrow 2MoO_5^{2-}$$

который кинетически достаточно устойчив.

Аналогичные соотношения были найдены и для других катализаторов (табл. XII, 3).

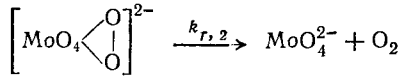
Таблица XII, 3. **Промежуточные продукты гомогенного каталитического распада перекиси водорода**

Катализатор	Промежуточные продукты	
	активная форма	неактивная форма
MoO_4^{2-}	MoO_8^{2-}, MoO_6^{2-}	MoO_5^{2-}
WO_4^{2-}	WO_8^{2-}	WO_5^{2-}
$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr_2O_9^{2-}$	Не обнаружена
Fe^{3+}	Fe_2O_5	Fe_2O_3

Во всех примерах, кроме примера с ионом трехвалентного железа, обращает на себя внимание тот факт, что активные промежуточные продукты содержат четное количество избыточных по сравнению с катализатором атомов кислорода, а неактивные — нечетное (один). Это объясняется тем, что промежуточный продукт, обладающий одним избыточным атомом, может разложиться только по бимолекулярному механизму, например

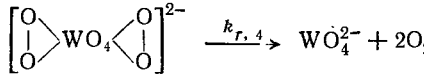
$$MoO_5^{2-} + MoO_5^{2-} \longrightarrow 2MoO_4^{2-} + O_2$$

Для промежуточных продуктов, содержащих четное число атомов кислорода, кинетически более вероятна возможность внутримолекулярной рекомбинации по мономолекулярному пути, например:



$$\xrightarrow{k_{r,2}} MoO_4^{2-} + O_2$$

или



$$\xrightarrow{k_{r,4}} WO_4^{2-} + 2O_2$$

Из сказанного ясно, что в реально существующих системах образуется несколько одновременно действующих активных промежуточных продуктов. В конкретном примере разложения перекиси водорода активными формами являются соединения перекисного типа, содержащие четное число избыточных атомов кислорода, а неактивной — соединение, содержащее один избыточный атом кислорода. Формы, содержащие нечетное, но большее единицы, число атомов кислорода, обычно распадаются с образованием основной неактивной формы и не имеют самостоятельного кинетического значения.

Первая стадия подобного сложного процесса заключается в установлении равновесия между исходными веществами и активными комплексами:

$$2H_2O_2 + K \underset{\leftarrow}{\xrightarrow{K_2}} KO_2 + 2H_2O$$

$$4H_2O_2 + K \underset{\leftarrow}{\xrightarrow{K_4}} KO_4 + 4H_2O$$

. . . . . .

$$2(n-1)\,H_2O_2 + K \underset{\leftarrow}{\xrightarrow{K_{2n-1}}} KO_{2n-1} + 2(n-1)\,H_2O$$

$$2n \cdot H_2O_2 + K \underset{\leftarrow}{\xrightarrow{K_{2n}}} KO_{2n} + 2n \cdot H_2O$$

(где $n = 1, 2, 3, \ldots$) и исходными веществами и неактивным промежуточным продуктом:

$$H_2O_2 + K \underset{\leftarrow}{\overset{K_1}{\rightarrow}} KO + H_2O$$

Преобразования, совершенно аналогичные приведенным выше, позволяют получить следующие выражения для концентраций промежуточных продуктов:

$$[KO_{2n}] = \frac{K_{2n}[H_2O_2]^{2n}[K]_0}{1 + \sum\limits_n K_{2n}[H_2O_2]^{2n} + K_1[H_2O_2]} \qquad \text{(XII, 17)}$$

где $[K_0]$ — исходное количество катализатора, а суммирование проведено по всем активным промежуточным продуктам.

Общая скорость распада перекиси определяется суммарным эффектом действия всех активных форм:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \sum_n k_{r,2n}[KO_{2n}] \qquad \text{(XII, 18)}$$

где $k_{r,2n}$ — константа внутримолекулярной рекомбинации активного продукта KO_{2n}.

Из уравнений (XII, 17) и (XII, 18) получаем следующее общее выражение для скорости распада перекиси водорода:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{\sum\limits_n k_{r,2n}K_{2n}[H_2O_2]^{2n}}{1 + K_1[H_2O_2] + \sum\limits_n K_{2n}[H_2O_2]^{2n}}[K]_0 \qquad \text{(XII, 19)}$$

Например, для разобранного выше случая катализа молибдат-ионом уравнение (XII, 19) имеет вид

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{k_{r,2}K_2[H_2O_2]^2 + k_{r,4}K_4[H_2O_2]^4}{1 + K_1[H_2O_2] + K_2[H_2O_2]^2 + K_4[H_2O_2]^4}\left[MoO_4^{2-}\right] \qquad \text{(XII, 20)}$$

Следует отметить, что практически целесообразно вести процесс в таких условиях, при которых концентрациями отдельных промежуточных форм можно пренебречь и пользоваться не уравнениями типа (XII, 19) и (XII, 20), а значительно более простыми предельными формами этих уравнений. Например, катализ ионом $MoO_4^{''}$ во многих случаях хорошо описывается уравнением

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{k_{r,2}K_2[H_2O_2]^2}{1 + K_1[H_2O_2] + K_2[H_2O_2]^2}\left[MoO_4^{2-}\right] \qquad \text{(XII, 21)}$$

а катализ ионом $Cr_2O_7^{2-}$ — уравнением

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{k_{r,2}K_2[H_2O_2]^2}{1 + K_2[H_2O_2]^2}\left[Cr_2O_7^{2-}\right] \qquad \text{(XII, 22)}$$

аналогичным уравнению (XII, 14), выведенному на основании предположения об отсутствии неактивной промежуточной формы.

При гомогенном каталитическом разложении перекиси водорода был обнаружен еще один интересный эффект. Н. Н. Петин и Г. А. Богданов установили, что иногда при совместном действии двух катализаторов суммарный эффект намного превышает сумму действия каждого из катализаторов в отдельности. Например, в слабокислой среде $CuSO_4$ не ускоряет распада H_2O_2, а $NaMoO_4$

ускоряет очень незначительно; совместное же применение этих катализаторов увеличивает скорость реакции, которая растет пропорционально повышению концентрации каждого из катализаторов. В реакционной смеси образуется несколько промежуточных продуктов: молибдат образует соединения перекисного типа, $CuSO_4$ дает не менее двух промежуточных продуктов. Кроме того, образуются общие промежуточные продукты, представляющие собой пероксиды и состоящие из смешанных молибденово-медных соединений перекисного типа. Кинетический анализ подобных процессов достаточно сложен, поэтому мы его приводить не будем.

§ 4. Кислотно-основной катализ

Гомогенных каталитических реакций в растворах, ускоряемых ионами гидроксила и водорода, довольно много. К реакциям этого типа относятся этерификация кислот и спиртов, инверсия сахаров, галоидирование соединений, содержащих карбонильную группу, омыление сложных эфиров и др.

Омыление сложных эфиров катализируется как кислотой, так и щелочью. В последнем случае оно протекает по уравнению второго порядка и может быть описано уравнением

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

Таким образом, в этой реакции ион гидроксила одновременно является и одним из исходных веществ, и катализатором. В табл. XII, 4 приведены константы скорости реакций омыления этилацетата в растворах гидроокисей некоторых металлов. Из таблицы видно, что константа скорости практически не зависит от начальной концентрации эфира и от химической природы щелочи.

Таблица XII, 4. **Константы скорости реакций омыления этилацетата различными щелочами**

Щелочь	Константа скорости [в *л*/(*моль·сек*)] при концентрациях эфира (в *л*/*моль*)		
	0,0500	0,0250	0,0125
LiOH	0,00639	—	—
NaOH	0,00636	0,00632	0,00621
KOH	0,00665	0,00646	—
$Ca(OH)_2$	—	0,00606	0,00631
$Sr(OH)_2$	—	0,00608	—
$Ba(OH)_2$	0,00623	0,00629	0,00635
Среднее	0,00641	0,00624	0,00630

Изменение алкильного радикала в сложных эфирах уксусной кислоты также не изменяет константу скорости реакции и очень мало изменяет конфигурационные условия активного столкновения (табл. XII, 5). Из этих данных следует, что наиболее вероятен ионный механизм каталитического действия и что основная роль

в активировании системы принадлежит ионам гидроксила. Аналогично этому при ускорении реакции путем добавления в раствор кислот каталитическая активность главным образом обусловлена ионами водорода.

Таблица XII, 5. **Параметры реакций омылении сложных эфиров уксусиой кислоты**
$(CH_3COOR + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + ROH)$

Эфир	Константа скорости, *л/(моль·сек)*	*P*
$CH_3COOC_2H_5$	$1{,}38 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^{-2}$
$CH_3COOC_3H_7$	$1{,}94 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^{-2}$
$CH_3COOC_4H_9$	$2{,}12 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^{-2}$

Еще Оствальд заметил, что для этой и аналогичных реакций между каталитической активностью системы и ее электропроводностью имеется однозначная связь. Аррениус подтвердил это и, кроме того, обнаружил, что при добавлении к катализирующей реакцию кислоте ее соли, что согласно классической теории электролитической диссоциации должно уменьшить концентрацию ионов водорода, каталитический эффект не только не уменьшается, но в некоторых случаях даже возрастает (например, при этерификации трихлоруксусной кислоты). Это явление получило название *вторичного солевбго эффекта.* Так как при добавлении к раствору кислоты ее соли увеличивается концентрация анионов и недиссоциированной кислоты, то из наличня солевого эффекта следует, что и недиссоциированная кислота, и ее анионы обладают каталитической активностью.

Далее Аррениус установил, что прибавление нейтральной соли, не имеющей общего иона с катализирующей реакцию кислотой, также приводит иногда к увеличению каталитического действия кислоты. Например, скорость инверсии тростникового сахара в присутствии уксусной кислоты возрастает на 30% при прибавлении 10% (мольных) NaCl. Это явление называется *первичным солевым эффектом.*

В некоторых случаях каталитическое ускорение реакции происходит только при одновременном присутствии в растворе кислоты и основания. Это наблюдается, например, для реакции мутаротации глюкозы, подробно изученной Лаури (1925).

Оказалось, что α-форма глюкозы, вращающая плоскость поляризации на 109,6°, в водном растворе быстро теряет оптическую активность, уменьшая угол вращения до 52,3°, вследствие частичного перехода в β-форму, вращающую плоскость лишь на 32°.

Мутаротация ускоряется при введении в водный раствор глюкозы, кислот и оснований. В зависимости от концентрации вводи-

мых соединений константа скорости реакции может быть определена следующим эмпирическим уравнением:

$$k_{мут} = 0{,}0096 + 0{,}258\,[H_3O^+] + 9750\,[OH^-] \qquad (XII, 23)$$

Во многих органических растворителях (например, в пиридине, хлороформе, *м*-крезоле) при полном отсутствии воды мутаротация полностью прекращается, а в смеси одной части пиридина с двумя частями *м*-крезола мутаротация протекает в 20 раз быстрее, чем в воде.

Крезол обладает только кислыми свойствами, пиридин только основными. Таким образом, для каталитической мугаротации глюкозы необходимо одновременное присутствие и кислоты (донора протонов), и основания (акцептора протонов). Вода может быть и акцептором, и донором протона:

$$\underset{\text{кислота}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{основание}}{H^+ + OH^-}$$

$$\underset{\text{основание}}{H^+ + H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{кислота}}{H_3O^+}$$

поэтому она сама может оказывать каталитическое действие.

Как уже было сказано, наличие вторичного солевого эффекта заставляет признать, что каталитическую активность проявляют также анионы кислоты и недиссоциированные молекулы кислоты. Эти факты были использованы в так называемой *дуалистической теории катализа* (Даусон, 1906). Согласно этой теории, при расчете скорости каталитического процесса необходимо учитывать, что каталитически активными являются ионы водорода и гидроксила, анионы, молекулы недиссоциированных кислот и оснований и недиссоциированные молекулы воды. Поэтому скорость реакции при данной концентрации реагирующего вещества равна сумме скоростей, обусловленных активностью всех катализирующих частиц.

Согласно этому предположению, полная скорость каталитической реакции будет равна сумме скоростей, обусловленных действием каждого из катализаторов *:

$$v = k_{H^+}[H_3O^+] + k_{A^-}[A^-] + k_M[HA] + k_{OH^-}[OH^-] + k_W[H_2O] \qquad (XII, 24)$$

При больших концентрациях кислоты действием H_2O и OH^- можно пренебречь, и уравнение (XII, 24) примет вид:

$$v = k_{H^+}[H_3O^+] + k_{A^-}[A^-] + k_M[HA] \qquad (XII, 25)$$

Используя выражение для константы диссоциации кислоты

$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \qquad (XII, 26)$$

найдем

$$[H_3O^+] = K\frac{[HA]}{[A^-]} \qquad (XII, 27)$$

* Как видно из уравнения, скорость реакции линейно изменяется с повышением концентрации соли, дающей аннон A^-; однако при малых концентрациях соли наблюдается минимум скорости реакции.

откуда

$$v = Kk_{H^+}\frac{[HA]}{[A^-]} + k_{A^-}[A^-] + k_M[HA] \qquad (XII, 28)$$

При больших концентрациях соли можно пренебречь первым и двумя последними членами уравнения (XII, 24). Тогда, исходя из уравнения

$$v = k_{A^-}[A^-] + k_M[HA] \qquad (XII, 29)$$

графически находим k_{A^-} и k_M.

Чтобы учесть действие воды, введем обозначение

$$v_0 = k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] + k_W[H_2O] \qquad (XII, 30)$$

Тогда

$$v = v_0 + k_{A^-}[A^-] + k_M[HA] \qquad (XII, 31)$$

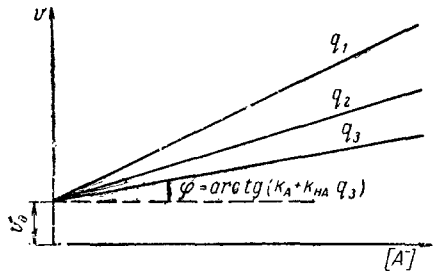


Рис. XII, 2. Графическое решение уравнения (XII, 33).

Если, измеряя скорость, последовательно разбавлять систему водой, то отношение

$$\frac{[HA]}{[A^-]} = q \qquad (XII, 32)$$

будет постоянным, и, подставив уравнение (XII, 32) в уравнение (XII, 31), получим

$$v = v_0 + k_{A^-}[A^-] + k_M[A^-]q = v_0 + (k_{A^-} + k_M q)[A^-] \qquad (XII, 33)$$

Графическое решение этого уравнения дает значения v_0 и $k_{A^-} + k_M q$ (рис. XII, 2).

Учитывая произведение растворимости воды

$$K_W = [H_3O^+][OH^-] \quad \text{или} \quad [OH^-] = \frac{K_W}{[H_3O^+]} \qquad (XII, 34)$$

получим

$$v_0 = k_{H^+}[H_3O^+] + \frac{K_W k_{OH^-}}{[H_3O^+]} + k_W[H_2O] \qquad (XII, 35)$$

Продифференцировав это выражение и приравняв производную нулю, получим

$$\frac{\partial v_0}{\partial [H_3O^+]} = k_{H^+} - \frac{K_W k_{OH^-}}{[H_3O^+]^2} = 0 \qquad (XII, 36)$$

Откуда

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_W k_{OH^-}}{k_{H^+}}}$$

и

$$k_{OH^-} = \frac{k_{H^+}[H_3O^+]^2}{k_W} \qquad (XII, 37)$$

Подставив значение k_{OH^-} из уравнения (XII, 37) в уравнение (XII, 35), получим определяемую опытным путем минимальную скорость

$$v_{0,\text{мин}} = k_{H^+}[H_3O^+]_{\text{мин}} + k_{H^+}[H_3O^+]_{\text{мин}} + k_W[H_2O] \qquad \text{(XII, 38)}$$

откуда, сравнив уравнение (XII, 38) с исходным уравнением для v_0 (XII, 30), получим

$$k_{H^+}[H_3O^+]_{\text{мин}} = k_{OH^-}[OH^-]_{\text{мин}} \qquad \text{(XII, 39)}$$

т. е. каталитическое действие ионов H_3O^+ и OH^- в точке минимума одинаково. Эта точка носит название *изокаталитической*.

Таким образом, изменяя условия опыта, можно согласно дуалистической теории катализа по экспериментальным данным определить числовое значение кинетических констант, входящих в уравнение скорости.

Что касается первичного солевого эффекта, то его можно объяснить лишь на основании теории сильных электролитов Дебая — Гюккеля (см. гл. XVI, § 5). Введение соли, не содержащей общих ионов с компонентами смеси, изменяет ионную силу (см. гл. XVIII, § 17) раствора, вследствие чего изменяются степени диссоциации веществ и концентрации катализирующих реакцию частиц.

§ 5. Влияние ионной силы на скорость реакции

Во всех уравнениях химической кинетики фигурируют концентрации реагирующих веществ. В термодинамике же константа равновесия неидеальной системы выражается через активности. Это обстоятельство необходимо учитывать, если в кинетическое уравнение входит константа равновесия. Правда, при реакциях в газовой фазе и между нейтральными молекулами в растворе в этом нет практической необходимости, но при рассмотрении реакций между заряженными частицами подобное пренебрежение может явиться источником существенных ошибок.

Для константы скорости бимолекулярной реакции

$$A + B \longrightarrow AB^* \longrightarrow \text{Продукты}$$

протекающей в растворе, теория активного комплекса дает

$$k = \chi \frac{kT}{h} \cdot \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} \qquad \text{(XII, 40)}$$

Термодинамическая константа равновесия между исходными веществами и активным комплексом

$$K^* = \frac{a_{AB^*}}{a_A a_B} = \frac{c_{AB^*}}{c_A c_B} \cdot \frac{\gamma_{AB^*}}{\gamma_A \gamma_B} \qquad \text{(XII, 41)}$$

Комбинируя уравнения (XII, 40) и (XII, 41), получим уравнение Бренстеда — Бьеррума

$$k = \chi \frac{kT}{h} K^* \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^*}} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB^*}} \qquad \text{(XII, 42)}$$

для константы скорости реакции, протекающей в любой неидеальной среде. Величина k_0 имеет смысл константы скорости при бесконечном разведении, т. е. при $\gamma = 1$.

Для использования уравнения (XII, 42) в конкретном случае необходимо задаться тем или другим аналитическим выражением для коэффициентов активности. Если в качестве стандартного состояния выбрать бесконечное разведение, теория электролитов дает следующее приближенное соотношение для коэффициента активности:

$$\gamma = e^{-Az^2\sqrt{I}}e^{\beta I} \qquad \text{(XII, 43)}$$

где A — постоянная, равная для водных растворов при 25 °С примерно 0,51; z — заряд иона; I — ионная сила раствора; β — некоторая постоянная, примерно обратно пропорциональная радиусу иона.

Если z_A и z_B — соответствующие заряды реагирующих частиц, то реакция может быть записана в виде

$$A^{z_A} + B^{z_B} \longrightarrow AB^{*\,(z_A+z_B)} \longrightarrow \text{Продукты}$$

а подстановка соответствующих значений коэффициентов активности в уравнение Бренстеда — Бьеррума дает

$$k = k \exp\left\{-0{,}51\left[z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2\right]\sqrt{I}\right\} \exp\left[(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^*})I\right] =$$
$$= k_0 \exp\left(1{,}02 z_A z_B \sqrt{I}\right) \exp\left[(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^*})I\right] \qquad \text{(XII, 44)}$$

или

$$\ln k = \ln k_0 + 1{,}02 z_A z_B \sqrt{I} + (\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^*})I \qquad \text{(XII, 45)}$$

Рассмотрим два случая.

1. Взаимодействие между заряженными частицами.

Сумма $(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^*})$ мала, и для случая взаимодействия между двумя ионами вторым слагаемым в уравнении (XII, 45) можно пренебречь, т. е.

$$\ln k \approx \ln k_0 + 1{,}02 z_A z_B \sqrt{I} \qquad \text{(XII, 46)}$$

Следовательно, логарифм константы скорости согласно теории должен быть линейной функцией корня квадратного из ионной силы, а тангенс угла наклона прямой определяется соотношением зарядов реагирующих частиц. На рис. XII, 3 приведены в координатах $\lg k/k_0 - \sqrt{I}$ опытные данные для шести реакций с разным значением произведения $z_A z_B$. Как видно из рисунка, совпадение теории и опыта вполне удовлетворительное. Следует только указать, что при больших концентрациях наблюдаются расхождения между теоретическими и опытными данными.

2. Взаимодействие между ионом и нейтральной молекулой.

Согласно уравнению (XII, 43) коэффициент активности для нейтральной молекулы

$$\gamma = e^{\beta I} \qquad \text{(XII, 47)}$$

и для реакции

$$A + B^{(z_B)} \longrightarrow AB^{*\,(z_B)} \longrightarrow \text{Продукты}$$

из уравнения (XII, 44) получаем

$$k = k_0 e^{(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^*})\, I} \qquad \text{(XII, 48)}$$

Малость суммы $(\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^*})$ позволяет разложить экспоненту в ряд, пренебрегая членами высших степеней для не очень больших значений I:

$$k \approx k_0 \left\{1 + (\beta_A + \beta_B - \beta_{AB^*})I\right\} \qquad \text{(XII, 49)}$$

Следовательно, в разбираемом случае константа скорости должна быть прямо пропорциональна ионной силе. На рис. XII, 4

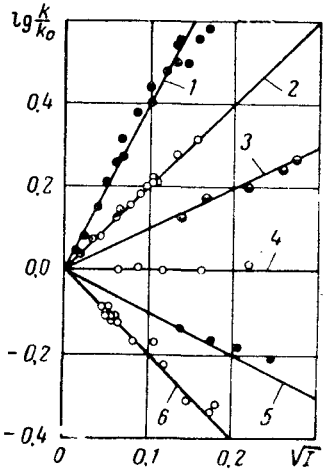


Рис. XII. 3. Зависимость от корня квадратного из ионной силы логарифма констант скоростей реакций между ионами:

1 – $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+}$; 2 – $S_2O_8^{2-} + I^-$;
3 – $ON{=}N{-}COO{-}C_2H_5^- + OH^-$;
4 – $CH_3COOC_2H_5 + OH^-$; 5 – $H_2O_2 + H^+ + Br^-$; 6 – $[Co(NH_3)_5Br]^{3+} + OH^-$.

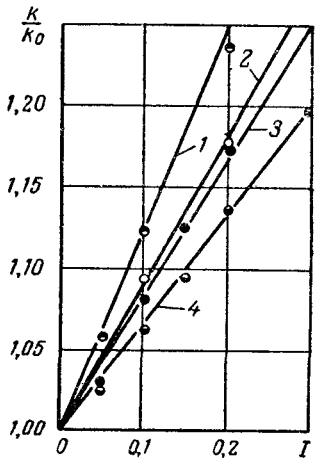


Рис. XII, 4. Относительное увеличение константы скорости гидролиза этиленацеталя в зависимости от ионной силы раствора. Реакция катализируется 0,1 н. $HClO_4$ в присутствии:

1 – NaCl; 2 – KNO_3; 3 – $NaNO_3$; 4 – $NaSO_3C_2H_5$.

приведены в координатах $\frac{k}{k_0} - I$ опытные данные для гидролиза этиленацеталя, катализируемого 0,1 н. $HClO_4$ в присутствии различных количеств NaCl, KNO_3, $NaNO_3$, $NaSO_3C_2H_5$ (k_0 — константа

скорости при отсутствии добавок). Четкая линейная зависимость показывает, что уравнение (XII, 49) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Гетерогенные каталитические реакции

§ 6. Развитие учения о гетерогенном катализе

Первой наблюдаемой гетерогенно-каталитической реакцией была осуществленная Пристли (1778 г.) дегидратация этилового спирта на активной глине:

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$$

Металлические катализаторы были впервые применены Ван-Марумом (1796), дегидрировавшим этиловый спирт

$$C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$

на меди, железе, никеле, серебре, церии. В первой половине XIX века гетерогенному катализу было посвящено большое количество работ. Были открыты окислительные реакции в газовой фазе на металлах (Дэви), разложение аммиака и перекиси водорода (Тенар), гидрирование этилена на платине (Фарадей), окисление аммиака на платине (Кюльман) и многие другие каталитические процессы.

Много работ было посвящено теоретическому объяснению каталитического действия твердого тела. С именем Фарадея связаны первые представления о связи каталитических явлений с адсорбцией. Стоявший на идеалистических позициях Берцелиус пытался объяснить каталитический процесс с помощью введенного им представления о так называемой *каталитической силе*. Либих видел причины каталитических превращений в механическом воздействии твердого тела на молекулы реагирующих веществ.

Дальнейшее развитие учения о катализе шло как по пути накопления экспериментальных данных, разработки способов приготовления активных катализаторов, открытия и изучения новых каталитических процессов, внедрения катализа в химическую промышленность, так и по пути развития теории гетерогенного катализа. Однако успехи теоретиков были значительно более скромными, чем успехи экспериментаторов. И это не случайно. Хотя принципиальной разницы между каталитическими и некаталитическими процессами нет, и те и другие подчиняются основным законам химической кинетики, в обоих случаях система реагирующих веществ проходит через некоторое особое, обладающее повышенной энергией активное состояние, в гетерогенных каталитических реакциях наблюдаются специфические особенности. Прежде всего появляется твердое тело, от свойств и состояния которого

существенно зависят все явления в целом. Поэтому не случайно, что успехи теории гетерогенного катализа неразрывно связаны с развитием теории твердого тела. Поскольку процесс идет на поверхности, знание строения поверхности катализатора оказывается решающим для развития теории катализа. Отсюда вытекает тесная связь развития теории катализа с развитием экспериментального и теоретического изучения адсорбционных явлений. Сложность гетерогенных процессов, присущие им специфические черты приводят к тому, что теоретические исследования в этой области не завершены еще построением теоретических концепций, на базе которых можно было бы обобщить имеющийся фактический материал. Пока можно говорить только о наличии нескольких теорий, в первом приближении обобщающих те или иные экспериментальные данные.

§ 7. Стадии гетерогенных каталитических процессов

На практике наиболее часто встречается два типа гетерогенного катализа: 1) процессы, катализатор которых находится в твердой фазе, а реагирующие вещества — в жидкой; 2) процессы, катализатор которых находится в твердой фазе, а реагирующие вещества — в газовой. Реакция, как правило, происходит (а в некоторых многостадийных процессах — начинается) на границе раздела фаз, т. е. на поверхности твердого тела — катализатора. Гетерогенный процесс можно разделить на пять стадий: 1) транспорт реагирующих веществ к поверхности катализатора (диффузия); 2) адсорбция реагирующих веществ на поверхности катализатора; 3) реакция на поверхности катализатора; 4) десорбция продуктов реакции с освобождением поверхности катализатора; 5) транспорт продуктов реакции в объеме (диффузия).

В зависимости от условий проведения процесса и его особенностей наиболее медленной может быть любая из пяти стадий, а следовательно, и скорость каталитического процесса может лимитироваться одной из них. Для сравнительной оценки активности катализаторов определяющей является скорость реакции на поверхности. Поэтому в тех случаях, когда важно получить значение активности катализатора, стараются процесс вести таким образом, чтобы скорость его определялась второй, так называемой кинетической стадией.

Для гетерогенных процессов особую важность приобретает перемещение вещества из внутреннего объема жидкости или газа к твердой поверхности.

Ниже будет подробно сказано, в каких случаях скорость процесса определяется диффузией реагирующих веществ к активным областям системы. Здесь кратко остановимся на кинетической стороне диффузии.

Закон Фика для диффузии в заданном направлении имеет вид

$$dq = -D\sigma \frac{dx}{dl} dt \qquad \text{(XII, 50)}$$

где dq — количество вещества, проходящее за время dt через поверхность σ; D — коэффициент диффузии; dx/dl — градиент концентрации.

Допустим, что на границе раздела фаз концентрация реагирующего вещества равна c_s, а на некотором расстоянии δ — c_x. Тогда

$$-\frac{dx}{dl} = \frac{c_s - c_x}{\delta} \qquad \text{(XII, 51)}$$

и

$$dq = D\sigma \frac{c_s - c_x}{\delta} dt \qquad \text{(XII, 52)}$$

Разделим правую и левую части уравнения (XII, 52) на объем и, переходя к концентрациям, получим

$$\frac{dq}{V} = dc = \frac{D\sigma}{V} \cdot \frac{c_s - c_x}{\delta} dt \qquad \text{(XII, 53)}$$

Окончательно для скорости процесса диффузии будем иметь

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D\sigma}{V\delta}(c_s - c_x) \qquad \text{(XII, 54)}$$

Таким образом, скорость диффузии кинетически подчиняется уравнению первого порядка относительно концентрации в объеме раствора (c_x), что подтверждается опытными данными.

Скорость диффузии увеличивается с повышением температуры по закону, аналогичному уравнению Аррениуса:

$$D = ke^{-E/RT} \qquad \text{(XII, 55)}$$

Однако следует отметить, что величина E редко превышает 1000—2000 *кал/моль*, т. е. во много раз меньше энергий активации большинства химических реакций. Следовательно, с повышением температуры скорость диффузии будет расти значительно медленнее, чем скорость химического процесса.

§ 8. Характерные черты гетерогенных каталитических процессов

Рассмотрим основные характерные особенности, обнаруженные при изучении гетерогенных каталитических явлений.

а) Сродство реагирующих веществ к катализатору

Эмпирическое правило, что катализатор обладает химическим сродством к одному или нескольким из исходных веществ, постоянно подтверждается на опыте. Например, гидрогенизационные

и дегидрогенизационные катализаторы Pt, Ni, Cu легко образуют с водородом поверхностные соединения хемосорбционного типа Pt—H, Ni—H, Cu—H, палладий же способен даже растворять водород, в результате чего происходит разрушение кристаллической решетки металла, т. е. взаимодействие между водородом и палладием переходит с поверхности в объем. Гидратирующие и дегидратирующие катализаторы, например Al_2O_3 или $Al_2(SO_4)_3$, обладают способностью образовывать с водой соединения гидратного типа; их действие в реакции дегидратации спиртов аналогично действию серной кислоты (типичного водоотнимающего средства). То же можно сказать и об окислительных катализаторах: платина и палладий образуют с кислородом сорбционные поверхностные соединения типа $Pt\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$, $Pd\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$, окись меди CuO легко восстанавливается до металлической меди и вновь окисляется до CuO, ванадий и осмий образуют окислы с разным содержанием кислорода, легко переходящие один в другой. Таким образом, сродство катализатора к реагирующим веществам обеспечивает образование промежуточного соединения, которое часто имеет неустойчивый характер и легко распадается на конечные продукты с регенерацией катализатора.

Вопрос о взаимодействии между катализатором и реагирующими веществами теоретически был рассмотрен Д. И. Менделеевым, впервые указавшим, что при «каталитических явлениях можно улавливать промежуточную форму взаимодействия». Классифицируя химические процессы, Менделеев разбирает три класса превращений: *а*) поглощение одного вещества другим (в современной терминологии — сорбция); б) взаимное превращение двух веществ — некаталитическая химическая реакция; *в*) превращение одного вещества в результате воздействия на него другого, остающегося в конце процесса неизменным, — катализ. По Менделееву, сущность гетерогенного (контактного) процесса заключается в следующем. Во-первых, в обязательном соприкосновении реагирующих веществ с катализатором, в результате чего «может происходить реакция или распадения, или соединения, или замещения, или тот и другой вид реакций...»; во-вторых, в том, что при «касании» изменяется характер внутриатомных движений в реагирующих молекулах, приводящий к переходу их в состояние, реакционноспособное в определенном направлении. Таким образом, во взглядах Менделеева содержатся идеи, которые легли в дальнейшем в основу двух, долгое время обособленно развивающихся теоретических концепций: *химической теории*, получившей название *теории промежуточных соединений*, развитие которой связано с именами Сабатье и Сандерана (основное положение этой теории заключается в определяющей роли промежуточного нестойкого соединения между катализатором и реагирующими веществами); *физической теории* — различных вариантов адсорбционной теории и так называемой *теории деформации*, согласно которой при адсорбции происходит разрыхление (в пределе — разрыв) связей в молекулах, приводящее затем к их перераспределению. Эти взгляды получили подтверждения в работах школы Н. Д. Зелинского в области органического катализа, на основании которых в конечном счете были разработаны конкретные модели мультиплетной теории.

б) Избирательное действие катализатора

Важным свойством катализатора является избирательность его действия. Под этим подразумевают следующее. Для одних и тех же исходных веществ различные катализаторы способны вызвать разные процессы, приводящие к образованию различных конечных продуктов. Так, из смеси окиси углерода с водородом (водяной газ) в зависимости от катализатора и условий проведения опыта могут образовываться различные продукты. Если реакция проводится над металлическим никелем при 240—260 °С, то получается метан:

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$$

На меди под повышенным давлением синтезируется метиловый спирт:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

На металлическом кобальте получается смесь высших олефинов и парафинов, на металлическом рутении при повышенном давлении образуются твердые парафины с молекулярным весом порядка нескольких тысяч.

Не меньшее число продуктов можно получить и при каталитических превращениях этилового спирта. На окиси алюминия при 350 °С идет дегидратация его с образованием этилена:

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$$

На той же окиси алюминия при 250 °С дегидратация в основном приводит к синтезу эфира:

$$2C_2H_5OH \longrightarrow (C_2H_5)_2O + H_2O$$

На активной меди при 200° С идет дегидрирование с образованием альдегида

$$C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO + H_2$$

а на специально приготовленных медных катализаторах могут образовываться уксусноэтиловый эфир

$$2C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + 2H_2$$

и ацетон

$$2C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COCH_3 + 3H_2 + CO$$

На цинк-хромокисных катализаторах происходит синтез бутадиена:

$$2C_2H_5OH \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 + 2H_2O$$

В результате каталитического действия металлического натрия образуется бутиловый спирт:

$$2C_2H_5OH \longrightarrow C_4H_9OH + H_2O$$

Причины избирательного действия катализаторов в каждом частном случае могут быть различными. На ранней стадии развития теории катализа наиболее общим было объяснение, даваемое на основе свойств промежуточных соединений, которые образуются при контакте исходных веществ с катализатором. В настоящее время эти предположения часто детализируются на основании адсорбционных свойств катализатора и его строения.

в) Смешанные катализаторы

Часто для придания катализатору большей избирательности, повышения его термической стойкости и механической прочности, а также для повышения активности катализаторы применяют не в виде чистых веществ, а в виде сложных многокомпонентных систем. Наиболее интересны три типа таких катализаторов: *смешанные, на носителях* и *промотированные*. Эти названия несколько условны и скорее отвечают физическому состоянию готового катализатора, чем способу его получения.

Смешанные катализаторы, как правило, представляют собой смесь двух или нескольких окислов, например $Al_2O_3 + ThO_2$, $Al_2O_3 + Cr_2O_3$, $CoO + MgO$. Состав этих катализаторов можно изменять, и активность их часто является функцией состава. Иногда кислорода в смешанном катализаторе меньше, чем должно быть согласно стехиометрическому уравнению. Такие катализаторы являются как бы переходными к металлическим сплавам, применяемым в качестве катализаторов.

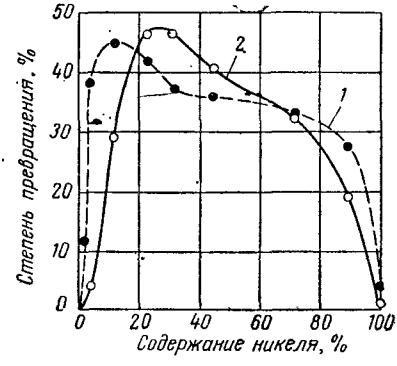


Рис. XII, 5. Зависимость степени превращения от содержания Ni в катализаторе в реакциях:
1 — восстановления ацетоиа; *2* — гидрирование бензола.

Наиболее часто смешанные катализаторы получают в результате совместного осаждения из их солей. Например, для приготовления смешанного катализатора никель — окись магния осаждение проводят из раствора азотнокислых магния и никеля соответствующей концентрации (в зависимости от желаемого состава). Осаждение можно проводить, например, оксалат-ионом. Полученные оксалаты восстанавливаются в токе водорода или разлагаются в вакууме при нагревании 450—500 °С. В результате получается катализатор Ni+MgO, в котором количество кислорода стехиометрически соответствует количеству магния. На рис. (XII, 5) показана зависимость активности смешанного (Ni + MgO) катализатора от содержания Ni для двух процессов: гидрирования бензола

$$C_6H_6 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_{12}$$

и восстановления ацетона.

$$CH_3COCH_3 + H_2 \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_3$$

Максимальная активность катализатора при гидрировании бензола наблюдается при содержании никеля, равном 22%, а в реакции восстановления ацетона — равном 11%. Это указывает на избирательность в отношении состава катализатора и на то, что оба рассмотренных процесса идут, по-видимому, на различных активных центрах.

г) Отравление катализаторов

Присутствие в реакционной системе некоторых веществ, часто в совершенно ничтожном количестве, способно понижать или полностью подавлять активность катализатора. Такие вещества получили название *каталитических ядов*, а само *явление — отравления катализаторов*. Типичными каталитическими ядами некоторых катализаторов гидрирования (Ni, Pt) являются соединения серы (H_2S, CS_2, тиофен, меркаптаны и т. д.), синильная кислота и некоторые ее производные, окись углерода, свободные галогены, ртуть и некоторые ее соли, соединения фосфора, мышьяка, свинца и др. Отравление катализатора в большинстве случаев происходит в результате адсорбции яда на поверхности. Таким образом, механизм отравления заключается в блокировке активных участков катализатора. Поскольку адсорбция может быть как обратимой, так и необратимой, различают *обратимое* и *необратимое отравление*. Так, платиновый катализатор отравляется CO и CS_2, однако при внесении его в чистую смесь исходных веществ (газообразных) происходит десорбция яда и активность восстанавливается. При отравлении же H_2S и PH_3 платина полностью дезактивируется. На рис. XII, 6 показана кинетика обратимого отравления железного катализатора парами воды при синтезе аммиака. При пропускании влажного газа активность катализатора снижается примерно в 6 раз, а при пропускании сухой смеси азота с водородом активность в течение часа восстанавливается до исходной величины.

Следует подчеркнуть, что уже весьма небольшие количества яда существенно, а иногда и полностью дезактивируют катализатор. На рис. XII, 7 показаны типичные изотермы отравления для платиновой черни (зависимость активности катализатора от количества яда при постоянной температуре). Первые порции яда резко, на 70—80%, снижают активность катализатора, после чего токсичность яда снижается. В целом изотермы отравления наиболее часто удовлетворяют экспоненциальному закону:

$$\frac{A_{отр}}{A_0} = e^{-\alpha c} \qquad \text{(XII, 56)}$$

где $A_{отр}$ — активность отравленного катализатора; A_0 — активность чистого катализатора; α — коэффициент отравления, зависящий от природы и свойств катализатора и некоторых параметров процесса; c — количество яда, адсорбированного катализатором.

Однако при малом количестве яда, как правило, справедливо линейное приближение:

$$\frac{A_{\text{отр}}}{A_0} = 1 - ac \qquad \text{(XII, 57)}$$

т. е. вначале справедлив механизм простой блокировки активной поверхности молекулами яда. При больших количествах яда начинает сказываться бесполезная (с точки зрения токсического эффекта) потеря его в результате адсорбции на неактивных участках поверхности.

Исследования процесса отравления сыграли большую роль в развитии теории катализа. Практический же вывод из результатов

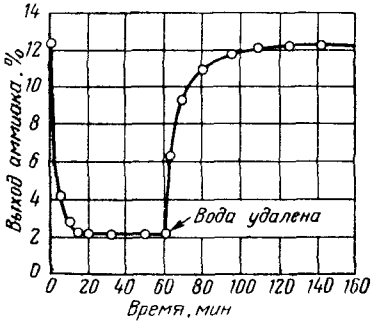


Рис. XII, 6. Обратимое отравление железного катализатора водой при синтезе аммиака.

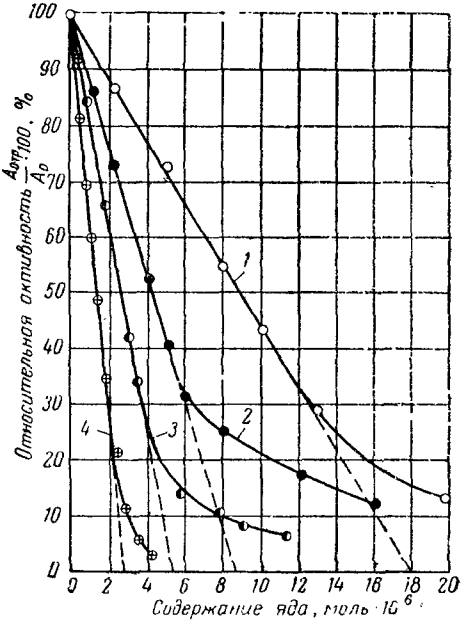


Рис. XII, 7. Зависимость активности платинового катализатора от содержания яда:

1 — гидрирование циклогексана (яд — пиридин); *2* — гидрирование кротоновой кислоты (яд — циан-ионы); *3* — то же (яд — мышьяковистый водород); *4* — то же (яд — тиофен).

этих исследований следующий. Необходимо тщательно предохранять катализаторы от отравления и предъявлять специальные требования к аппаратуре и к очистке исходных веществ.

д) Промотирование катализаторов

Часто при добавлении к катализатору вещества, которое само по себе не обладает каталитическими свойствами для данного процесса, увеличивается активность катализатора. Такие вещества получили наименование *промоторов*, а само явление — *промотиро-*

вания. Различают два типа промотирующего действия: *структурообразующее промотирование* и *модифицирование.*

Структурообразующие промоторы стабилизируют активную фазу катализатора, например, по отношению к нагреванию или каким-либо другим воздействиям. По-видимому, их роль сводится к увеличению срока жизни микрокристаллической фазы катализатора, неустойчивой вследствие термодинамически самопроизвольной термической рекристаллизации (укрупнения) кристалликов катализатора. Хорошо изученным примером подобного действия промотора является промотирование окисью алюминия железного катализатора синтеза аммиака. Активность катализатора, приготовленного восстановлением Fe_3O_4 при 550 °С и 100 *атм*, быстро уменьшается при проведении процесса. Добавление небольшого количества Al_2O_3 вдвое увеличивает первоначальную активность катализатора и поддерживает стабильность его в течение значительного промежутка времени. В результате добавления промотора увеличивается и удельная поверхность катализатора. Так, железо, восстановленное из чистого Fe_3O_4, имеет поверхность $S = 0{,}55\ м^2/г$, а железо, восстановленное из Fe_3O_4, промотированного 1% Al_2O_3, имеет $S = 9{,}44\ м^2/г$. Увеличение удельной поверхности объясняет повышение активности, но стабильность катализатора вызывается другими причинами. Окись алюминия с Fe_3O_4 образует кристаллическую решетку шпинели Al_2O_4Fe, изоморфную Fe_2O_4Fe, поэтому часть ионов Fe^{3+} оказывается замененной на ионы Al^{3+}. Сравнительное изучение адсорбции азота и окиси углерода, которые специфично хемосорбируются на ионах алюминия, показало, что эта смешанная структура образуется в основном на поверхности катализатора. Таким образом, окись алюминия образует на поверхности кристалликов железа сетчатую пленку, препятствующую процессам рекристаллизации.

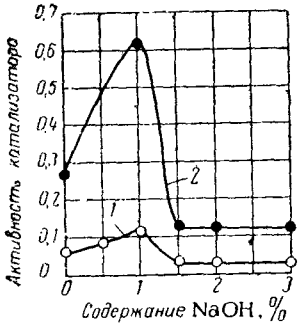


Рис. XII, 8. Модифицирование едким натром катализатора WO_3 при глубоком окислении изооктана:
1 — при 320 °С; *2* — при 420 °С.

Модифицирование катализаторов, открытое С. З. Рогинским (1940), заключается в том, что одни и те же добавки в зависимости от концентрации могут оказывать как отравляющее, так и промотирующее действие. Модифицирующие промоторы изменяют строение и химический состав активной фазы. Их роль сводится, возможно, к синтезу на поверхности катализатора активных центров новой химической природы, в связи с чем иногда при модифицировании наблюдается и изменение селективности. На рис. XII, 8 показан характерный пример модифицирующего действия

активность катализатора WO_3 при глубоком окислении изооктана дана в зависимости от добавок NaOH; при добавлении 1% NaOH достигается максимальное активирующее действие его, но дальнейшее добавление модификатора (более 1,5% NaOH) уже приводит к уменьшению активности катализатора ниже исходной. Модифицирующий характер носит и добавление K_2O к железному катализатору синтеза аммиака: добавка K_2O к катализатору, не промотированному окисью алюминия, понижает каталитическую активность; наоборот, добавка K_2O к промотированному железу дает четкий активирующий эффект. Заслуживают внимания попытки объяснить промотирующее действие на основе электронных представлений (Ф. Ф. Волькенштейн).

е) Активация в гетерогенных каталитических реакциях

В большинстве случаев для константы скорости гетерогенной каталитической реакции справедливо уравнение Аррениуса:

$$k = Ce^{-E/RT} \qquad \text{(XII, 58)}$$

Однако физический смысл констант C и E требует в данном случае определенного уточнения. Не рассматривая случаев, когда введение в систему гетерогенного катализатора изменяет направление протекающих в ней процессов, остановимся на сравнении скоростей некаталитической и каталитической реакций, когда направление процесса не изменяется и функции катализатора сводятся лишь к ускорению процесса. Очевидно, при этом необходимо принять во внимание обе константы уравнения Аррениуса (C и E), поскольку отношение констант скоростей каталитической и некаталитической реакций равно

$$\frac{k_{кат}}{k} = \frac{C_{кат}}{C} e^{(E-E_{кат})/RT} = \frac{C_{кат}}{C} e^{\Delta E/RT} \qquad \text{(XII, 59)}$$

где $k_{кат}$ — константа скорости; $C_{кат}$ — предэкспоненциальный множитель; $E_{кат}$ — определенная из опыта по зависимости $\lg k_{кат} = f(1/T)$ энергия активации каталитической реакции; индексы для некаталитической реакции опущены.

Величину $E_{кат}$ называют *кажущейся энергией активации* *.

Остановимся сначала на вкладе, вносимом в изменение скорости изменением экспоненциального множителя, т. е. на физическом смысле величины ΔE, представляющей разность энергий активации некаталитической и каталитической реакций.

---

* Этот термин основан на том соображении, что $E_{кат}$ не является энергией, необходимой для перехода адсорбированного состояния исходных веществ в активное. С другой стороны, именно эта энергия реально необходима для перевода неадсорбированных исходных веществ в активное, адсорбированное на катализаторе состояние. Последнее обстоятельство и делает неудачным термин *кажущаяся энергия активации.*

Пусть в отсутствие катализатора протекает бимолекулярная реакция

$$A + B \longrightarrow AB^* \longrightarrow \text{Продукты}$$

а в присутствии катализатора K скорость ее возрастает, но продукты реакции остаются теми же. Предположим, что активное адсорбционное состояние аналогично некаталитическому активному комплексу AB^*, но вследствие адсорбции на катализаторе происходит ослабление связей, способствующее их перераспределению и образованию конечных продуктов при меньшей суммарной затрате энергии. Тогда весь процесс можно изобразить следующим образом.

1. Адсорбция исходных веществ на поверхности катализатора:

$$A + B + K \longrightarrow ABK$$

Этот процесс, как правило, активированный и экзотермический, т. е. состояние ABK будет обладать меньшей потенциальной энергией по сравнению с состоянием $A + B + K$.

2. Перевод адсорбированного состояния в активное:

$$ABA \longrightarrow ABK^*$$

Этот процесс требует затраты определенной энергии $E_{\text{ист}}$, называемой *истинной энергией активации* гетерогенной каталитической реакции.

3. Реакция в адсорбированном состоянии с образованием адсорбированных конечных продуктов:

$$ABK^* \longrightarrow (\text{продукты})\ K$$

4. Десорбция продуктов реакции, приводящая к регенерации катализатора:

$$(\text{продукты})\ K \longrightarrow K + \text{Продукты}$$

Этот процесс также, как правило, активированный, но эндотермичный.

Рассмотренная последовательность графически изображена на рис. XII, 9. Как видно из рисунка, величина ΔE есть не что иное, как энтальпия адсорбции активного комплекса на катализаторе. Конечно, такое толкование справедливо только при сделанном предположении об аналогии активных комплексов в некаталитической и каталитической реакциях. В общем случае эта величина может включать и изменение энтальпии, обусловленное энергетическими и конфигурационными перестройками внутри активного комплекса. Существенно другое: адсорбционный процесс экзотермичен ($\Delta E > 0$), в результате чего ускоряется каталитический про-

цесс по сравнению с некаталитическим *. Опыт полностью подтверждает этот вывод. В табл. XII, 6 приведены сравнительные данные об энергиях активации некоторых гомогенных (некаталитических) и гетерогенных (каталитических) реакций.

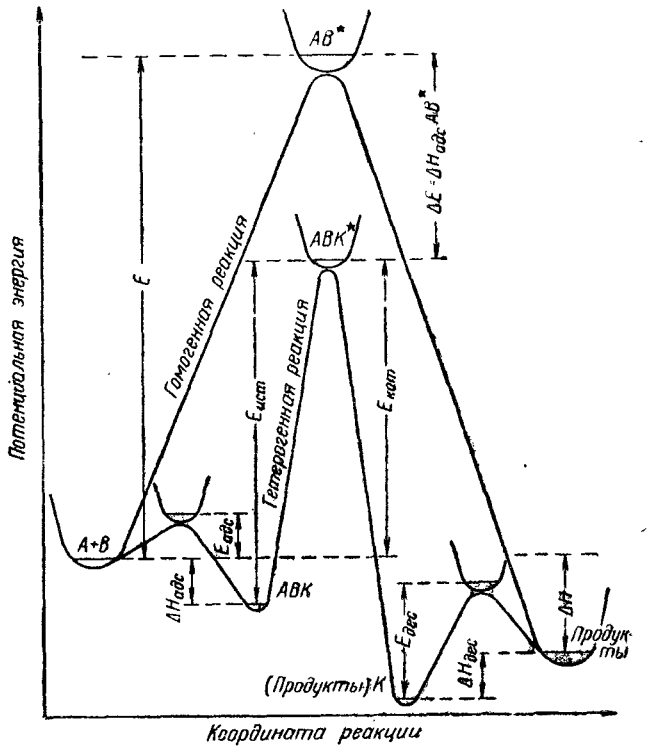


Рис. XII, 9. Кривая потенциальной энергии вдоль координаты реакции для гетерогенно-каталитического процесса.

В последнем столбце даны рассчитанные для 600 °K значения $e^{\Delta E/RT}$. Из этих данных следует, что в результате уменьшения энергии активации гетерогенные катализаторы увеличивают скорость реакции в 10^6—10^{16} раз. При этом специфичность действия катализаторов, их химическая природа сказываются весьма отчетливо: величина ΔE различна для разных катализаторов и, естественно, неодинаково ускоряющее действие этих катализаторов.

* Между прочим, a priori ничего нельзя сказать о соотношении между энергией активации некаталитической реакции E и истинной энергией активации $E_{ист.}$. Величина ΔE является разностью между значением E и кажущейся энергией активации, действительно определяющей скорость гетерогенного процесса.

Таблица XII, 6. **Энергии активации гомогенных и гетерогенных реакций**

Реакция	E, *кал/моль*	Катализатор	$E_{кат}$, *кал/моль*	ΔE, *кал/моль*	$e^{\Delta E/RT}$, при 600 °К
$2HI \longrightarrow H_3+I_2$	44 000	Pt	14 000	30 000	$8{,}8 \cdot 10^{10}$
		Au	25 000	19 000	$8{,}4 \cdot 10^{6}$
$2N_2O \longrightarrow 2N_2+O_2$	58 500	Au	29 000	29 500	$5{,}9 \cdot 10^{9}$
		Pt	32 500	26 000	$2{,}1 \cdot 10^{9}$
$2NH_3 \longrightarrow N_2+3H_2$	78 000	W	39 000	39 000	$1{,}6 \cdot 10^{14}$
		Mo	32 000—42 000	36 000	$1{,}3 \cdot 10^{13}$
		Fe	38 000—42 000	36 000	$1{,}3 \cdot 10^{13}$
		Os	47 000	31 000	$1{,}9 \cdot 10^{11}$
$CH_4 \longrightarrow C+2H_2$	80 000	Pt	55 000—60 000	20 000	$1{,}9 \cdot 10^{7}$
$2SO_2+O_2 \longrightarrow 2SO_3$	60 000	Pt	15 000	45 000	$2{,}6 \cdot 10^{16}$
		Pd	22 000	28 000	$1{,}6 \cdot 10^{10}$

Из сказанного следует также, что если продукты каталитической и некаталитической реакции идентичны, то совпадают и значения тепловых эффектов.

ж) Оценка активности катализаторов

В табл. XII, 7 проведено сравнение энергий активации и относительных скоростей разложения муравьиной кислоты на различных катализаторах:

$$HCOOH \longrightarrow H_2O + CO$$

Энергия активации изменяется незначительно, не симбатно с активностью и во всяком случае изменением энергии активации нельзя объяснить разницу в активностях катализаторов.

Таблица XII, 7. **Энергии активации и скорость реакции разложения муравьиной кислоты на различных катализаторах при 300 °С**

Катализатор	E, *кал/моль*	Относительная скорость
Стекло	24 500	1
Au	23 500	40
Ag	31 000	40
Pt	22 000	2 000
Rh	25 000	10 000

Если переписать уравнение (XII, 59) для сравнения активности двух катализаторов, обозначив индексами «1» и «2» параметры,

относящиеся соответственно к двум сравниваемым катализаторам, получим

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_1}{C_2} e^{(E_2-E_1)/RT} = \frac{C_1}{C_2} e^{\Delta E/RT} \qquad \text{(XII, 59}a\text{)}$$

Применив это соотношение, например, для родия и стекла, получим

$$10\,000 = \frac{C_{Rh}}{C_{\text{стекло}}} e^{\frac{500}{1{,}987 \cdot 573}}$$

или

$$\frac{C_{Rh}}{C_{\text{стекло}}} = 10\,000 e^{0{,}44} = 1{,}55 \cdot 10^4$$

Таким образом, вследствие изменения энергии активации скорость должна уменьшиться в полтора раза и весь эффект ускорения должен полностью зависеть от отношения предэкспоненциальных множителей C_1/C_2.

Первое требование к оценке активности катализатора — это необходимость оценки через кинетическое уравнение, дающее значение константы скорости, — самого надежного показателя активности. Другие способы оценки — через количество прореагировавшего за определенное время вещества, по степени превращения *— неоднозначны и могут приводить к серьезным недоразумениям.

Зная константу скорости, можно подсчитать *производительность* катализатора, т. е. число молекул или число молей (или любую другую величину, пропорциональную им), реагирующих в единицу времени (например, в 1 *сек* или в 1 *мин*) при стандартных концентрациях взаимодействующих веществ (например, единичных). Но даже и в том случае, если получены надежные кинетические данные и найдена производительность, остается неясным, к какому количеству катализатора относить полученное значение производительности. В гомогенных процессах катализатор дискретен до молекулярных размеров, и его активность прямо пропорциональна действующей массе. В гетерогенном катализе катализатор действует только своей поверхностью, а она далеко не однозначно связана с общей массой. Отсюда возникают два различных способа оценки активности: активность на единицу массы и активность на единицу поверхности катализатора.

Под общей активностью или *весовой производительностью* A катализатора подразумевается количество вещества (в молях), реагирующее в единицу времени под воздействием единицы массы катализатора, т. е.

$$\dim\{A\} = моль/(г \cdot сек)$$

* Особенно опасно, когда степень превращения высока и близка к равновесной. Именно из-за неучета этого обстоятельства иногда тепловые эффекты принимались за энергию активации.

Таблица XII, 8. **Каталитическая активность различно приготовленных никелевых катализаторов при 100 °С для дейтеро-водородного обмена**

Способ приготовления катализатора	A, моль/(г·сек)	S, м²/г	$a=A/S$, моль/(м·сек)
Восстановлением NiO	3,1	12	0,25
Термическим разложением $Ni(CO)_4$ . .	0,039	0,31	0,125
Выщелачиванием сплава Ni—Al	2,7	50	0,055

Удельная активность a катализатора — это количество вещества (в молях), реагирующее в единицу времени на единице поверхности катализатора, т. е.

$$\dim\{a\} = моль/(м^2 \cdot сек)$$

Из сказанного ясно, что результаты оценки по каждому из этих выражений различны.

Рассмотрим, например, экспериментальные данные, полученные Г. К. Боресковым при изучении удельной активности металлов, катализирующих дейтеро-водородный обмен:

$$H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$$

В табл. XII, 8 приведены активности трех никелевых катализаторов, различным образом приготовленных и обладающих поверхностью, различающейся более чем в 150 раз. Если в основу оценки положить общую активность A, то катализаторы расположатся в ряду

$$A_{NiO} > A_{Ni-Al} > A_{NiCO_4}$$

Если же сравнивать удельные активности a, получим

$$a_{NiO} > a_{Ni(CO_4)} > a_{Ni-Al}$$

Естественно, логичнее сравнивать катализаторы по удельной активности. Однако удельные активности различным способом приготовленного никеля различны (в данном случае отличаются примерно в 5 раз), поэтому возникает вопрос о причине этого различия и о том, как оно может сказаться на оценке активности.

Возможно, не все атомы поверхности в равной степени активны, и только некоторые из них, так называемые *активные центры*, обладают способностью образовывать активные промежуточные соединения. Число активных центров может зависеть от способа приготовления катализатора. Если это так, то предэкспоненциальный множитель уравнения (XII, 58) непосредственно связан с числом активных центров гетерогенного катализатора.

§ 9. Активированная адсорбция

Скорости процесса адсорбции различных веществ на различных адсорбентах изменяются в широких пределах. Адсорбция газов и паров может протекать или очень быстро, или с измеримой скоростью. При физической адсорбции количество адсорбированного вещества при постоянном давлении уменьшается с повышением температуры. Скорость же процесса физической адсорбции мало зависит от температуры, так как в основном она определяется скоростью диффузии. При хемосорбции количество адсорбированного вещества также уменьшается с повышением температуры, но обычно количество хемосорбированного вещества больше, чем

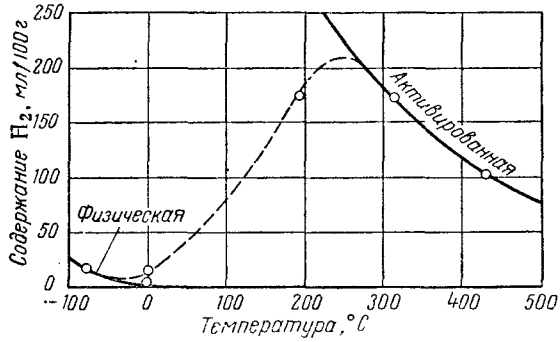


Рис. XII, 10. Изобара адсорбции водорода на катализаторе $MnO_2 + Cr_2O_3$.

количество физически адсорбированного вещества, а скорость процесса существенно зависит от температуры (растет по экспоненте с повышением температуры) и характеризуется определенной и значительной (порядка десятков тысяч *кал/моль*) энергией активации. Химическая адсорбция такого типа получила название *активированной.*

Очень часто для одного и того же вещества, но в различных интервалах температур можно наблюдать оба типа адсорбции. При низких температурах наблюдается физическая адсорбция, при высоких температурах — активированная. Оба эти процесса обычно разделены промежуточной областью, которая характеризуется увеличением количества адсорбированного вещества с повышением температуры. Так, платина при 20 °С адсорбирует приблизительно в 10 раз больше кислорода, чем при — 175 °С. Адсорбция водорода на меди понижается при температурах от 70 до 100 °К, а затем с повышением температуры растет и достигает максимума при 450 °К, после чего снова падает. На рис. XII, 10 показана адсорбция водорода на марганец-хромокисных катализаторах. Энергии активации, измеренные в области активированной адсорбции,

оказываются во многих случаях того же порядка, что и энергия активации реакции свободного радикала с молекулой. Это позволяет предположить, что процесс активированной адсорбции сходен с реакцией между атомом и молекулой в газовой фазе, так как на поверхности адсорбента всегда существуют ненасыщенные валентности. Возможно, что активированная адсорбция связана с растяжением молекул на поверхности адсорбента, приводящим иногда к диссоциации их на атомы. Представления об активированной адсорбции были развиты Тейлором еще в 1931 г., но до сего времени эти представления не имеют достаточно хороших экспериментальных обоснований. В литературе до сих пор дискутируется вопрос о механизме активированной адсорбции. Некоторые авторы приписывают энергию активации (вычисленную по изменению скорости адсорбции) процессам растворения, диффузии, миграции или реакции на поверхности, а не самому процессу хемосорбции.

В ряде случаев оптимальные температуры для проведения гетерогенных каталитических реакций совпадают с областью температур, при которых наблюдается активированная адсорбция реагирующих веществ. Например, температуры, при которых ведется процесс синтеза аммиака, совпадают с температурами, при которых наблюдается активированная адсорбция азота. Как показывают опыты с изотопами азота, молекула азота при активированной адсорбции не расщепляется на атомы. Изотопный обмен $^{14}N_2 + {}^{15}N_2 \rightarrow 2{}^{14}N{}^{15}N$ на катализаторе синтеза аммиака при температурах синтеза хотя и идет, но значительно медленнее самого синтеза. Такой обмен может идти только путем разрыва связей в молекулах азота. Но этот процесс — медленный, поэтому он не может быть ответственным за более быстрый процесс синтеза аммиака. Следовательно, в реакции синтеза аммиака атомы азота участия не принимают, скорость же процесса активированной адсорбции азота, не вызывающего диссоциации молекулы азота на атомы, совпадает со скоростью реакции синтеза аммиака.

Хотя в некоторых случаях активированная адсорбция и является одной из стадий гетерогенного каталитического процесса, роль ее в процессе все-таки недостаточно ясна. Можно предполагать, что активированная адсорбция приводит к деформации адсорбированных молекул и тем самым повышает их реакционную способность. Кроме того, энергии диссоциации адсорбированных молекул оказываются меньше, чем энергия диссоциации молекул, находящихся в объеме.

§ 10. Кинетическая и диффузионная области гетерогенно-каталитического процесса

Гетерогенная химическая реакция может протекать только в том случае, если происходит непрерывная молекулярная или конвективная диффузия реагирующих веществ к поверхности, на ко-

торой идет данная реакция, и непрерывная обратная диффузия продуктов реакции.

Скорость процесса в целом будет определяться скоростью наиболее медленной стадии. Если скорость реакции на поверхности катализатора больше скорости диффузии, то скорость процесса в целом будет определяться скоростью диффузии. Наблюдаемая макроскопическая кинетика реакции будет подчиняться уравнениям, которые можно получить, рассматривая только процессы диффузии, и, следовательно, не будет отражать истинной скорости химической реакции на поверхности катализатора. В этом случае говорят, что процесс лежит в диффузионной области. Процесс при этом чаще всего описывается уравнением реакции первого порядка, так как скорость диффузии прямо пропорциональна концентрации.

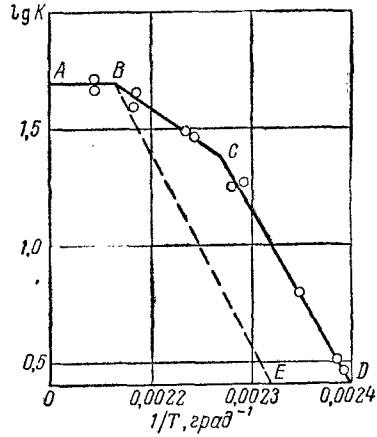


Рис. XII, 11. Зависимость логарифма кажущейся константы скорости от обратной температуры для реакции окисления ацетилена на перекиси марганца, промотированной серебром.

Если скорость химической реакции значительно меньше, чем скорость диффузии, то скорость процесса в целом будет определяться скоростью химической реакции. В этом случае процесс лежит в кинетической области и описывается уравнением кинетики той реакции, которая протекает на поверхности катализатора.

Если скорость диффузии и скорость химической реакции, рассмотренные независимо друг от друга, соизмеримы, то имеется переходная область. Один и тот же процесс в зависимости от условий его проведения может лежать в различных областях. Большое влияние на характер протекания гетерогенного химического процесса оказывают давления реагирующих веществ, скорости потоков, пористость катализатора и температура.

При изменении температуры на 10 °С скорость диффузии, как показывает опыт, изменяется приблизительно в 1,2 раза, а скорость химической реакции — в 3—4 раза. Поэтому при понижении температуры скорость химической реакции убывает быстрее, чем скорость диффузии, и при низких температурах процесс чаще протекает в кинетической области.

Типичная форма зависимости логарифма константы скорости гетерогенного процесса от величины обратной температуры показана на рис. XII, 11. Участок кривой AB, отвечающий практически постоянной k (k не зависит от температуры), соответствует диффу-

зионной области протекания процесса. Участок CD соответствует кинетической области протекания процесса. Этот участок обычно характеризуется значительной величиной энергии активации. Участок BC соответствует переходной области. Обычно переходы из одной области в другую не так резки, как показано на рисунке, и описываются плавной кривой. Такой ход кривой наблюдается для пористых катализаторов. На кривых, характеризующих непористые поверхности, переходная область практически отсутствует. Кривая в точке B резко изменяет направление (BE), характеризуя кинетическую область протекания процесса.

Для теоретического определения области протекания процесса необходимо оценивать скорости диффузии и химической реакции отдельно, как скорости независимых процессов. Отношение определенных таким образом скоростей указывают область протекания процесса в целом. Так следует поступать потому, что при установившемся течении реакции скорость диффузии становится равной скорости реакции, независимо от режима процесса, т. е. это равенство наблюдается в кинетической, диффузионной и переходной областях. При стационарном протекании реакции термин *диффузионная область* вовсе не означает, следовательно, что действительная скорость реакции на реакционной поверхности больше скорости диффузии к этой поверхности. Обе эти скорости равны, но благодаря медленному притоку веществ к поверхности скорость химической реакции на поверхности принудительно становится равной скорости диффузии. Концентрация вещества на поверхности при этом мала, а градиент концентрации вблизи поверхности оказывается большим. *И наоборот, в кинетической области*, где независимо определенная скорость диффузии значительно превышает скорости реакции, равенство скоростей диффузии и реакции наблюдается при мало отличающихся значениях концентраций реагирующих веществ в объеме и на поверхности.

Скорость процесса диффузии v_1 прямо пропорциональна градиенту концентрации $c - c_1$ (где c — концентрация вещества в объеме, а c_1 — на поверхности), т. е.

$$v_1 = \beta (c - c_1) \qquad \text{(XII, 60)}$$

где β — константа скорости диффузии, являющаяся функцией коэффициента диффузии. Точное ее значение можно получить путем решения уравнения, составленного на основании первого закона Фика для данного конкретного случая.

Скорость химической реакции v_2 является некоторой функцией концентрации вещества на поверхности, т. е.

$$v_2 = f(c_1) \qquad \text{(XII, 61)}$$

В стационарном состоянии обе эти скорости должны быть равны, т. е.

$$f(c_1) = \beta (c - c_1) \qquad \text{(XII, 62)}$$

В простейшем случае, когда реакция на поверхности протекает как реакция первого порядка

$$v_2 = f(c_1) = kc_1 \qquad \text{(XII, 63)}$$

Подставив уравнение (XII, 63) в уравнение (XII, 62), получим

$$kc_1 = \beta (c - c_1) \qquad \text{(XII, 64)}$$

Отсюда

$$c_1 = \frac{\beta c}{k + \beta} \qquad \text{(XII, 65)}$$

Подставив выражение (XII, 65) в уравнение (XII, 63), найдем, что в стационарном состоянии

$$v_2 = \frac{k\beta}{k+\beta} c \qquad \text{(XII, 66)}$$

Таким образом, при этих условиях макроскопическая скорость реакции также соответствует скорости реакции первого порядка по концентрации реагирующего вещества, т. е.

$$v_2 = k_1 c \qquad \text{(XII, 67)}$$

где $k_1 = k\beta/(k+\beta)$

или

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta} \qquad \text{(XII, 68)}$$

Последнее выражение показывает, что если реакция на поверхности протекает как реакция первого порядка, то складываются обратные величины констант скорости реакции на поверхности и скорости диффузии.

При $k \gg \beta$ процесс будет лежать в диффузионной области и

$$k_1 \approx \beta \qquad \text{(XII, 69)}$$

При этом согласно уравнению (XII, 65)

$$c_1 = \frac{\beta}{k} c \qquad \text{(XII, 70)}$$

а так как по условию $k \gg \beta$, то из последнего выражения вытекает, что

$$c_1 \ll c \qquad \text{(XII, 71)}$$

Это соотношение концентраций в объеме и на поверхности характерно для диффузионной области.

Если же $k \ll \beta$, то $k_1 \approx k$ и $c_1 \approx c$, что соответствует кинетической области протекания реакции.

Такие простые соотношения между константами процесса получаются только для реакций первого порядка. Если порядок реакции отличен от первого, получаются более сложные соотношения между константами. Если порядок реакции, протекающей на поверхности, равен m, то на основании сказанного выше

$$kc_1^m = \beta (c - c_1) \qquad \text{(XII, 72)}$$

Решение этого уравнения относительно c дает

$$c = \frac{k}{\beta} c_1^m + c_1 \qquad \text{(XII, 73)}$$

С другой стороны

$$kc_1^m = k_1 c^n \qquad \text{(XII, 74)}$$

где k_1 и n — соответственно кажущаяся константа скорости и порядок реакции, определенные по изменению концентрации реагирующих веществ в объеме над реакционной поверхностью.

Из выражения (XII, 74) следует, что

$$\frac{1}{k_1} = \frac{c^n}{c_1^m k} \qquad \text{(XII, 75)}$$

Подставив выражение (XII, 73) в уравнение (XII, 75), получим:

$$\frac{1}{k_1} = \frac{\left(\frac{k}{\beta} c_1^m + c_1\right)^n}{c_1^m k} \qquad \text{(XII, 76)}$$

При $n = m = 1$ получаем уже известное равенство

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{\beta} + \frac{1}{k} \qquad \text{(XII, 77)}$$

Как видно, для всех реакций, порядок которых выше первого, соотношение между константами получается очень сложным.

Если не все участки поверхности, на которой протекает реакция, в равной степени доступны для реагирующих молекул, то часто оказывается, что на части поверхности реакция протекает в кинетической области, а на остальной части — в диффузионной. Наиболее доступной является внешняя поверхность твердого катализатора, наименее доступной — поверхность его пор. Поэтому если реакция на внешней поверхности протекает в кинетической области, а внутри пор — в диффузионной области, то говорят, что процесс лежит во внутренней диффузионной области.

Вообще говоря, при проведении реакции на неравнодоступной поверхности возможны четыре предельные области.

1. Внешняя диффузионная область. В этом случае концентрация реагирующих веществ даже на поверхности пористого тела, а тем более внутри пор гораздо меньше, чем в объеме. Кинетика процесса при этом подчиняется уравнениям диффузии.

2. Внутренняя диффузионная область. При таком режиме процесса концентрации реагирующих веществ у внешней поверхности пористого катализатора весьма близки к концентрациям их в объеме, концентрации в порах уменьшаются от наружной поверхности зерен пористого катализатора к их центру, а концентрации продуктов реакции соответственно возрастают. Кинетика процесса при этом зависит от соотношения внешней и внутренней поверхности; если они соизмеримы, то кинетика реакции соответствует промежуточной области.

3. Внешняя кинетическая область. В этом случае концентрации реагирующих веществ на поверхности катализатора и в объеме равны, но реакция протекает только на внешней поверхности катализатора. Кинетика процесса при этом определяется кинетикой химической реакции.

4. Внутренняя кинетическая область. При таком режиме процесса концентрации веществ в объеме, на поверхности катализатора и внутри пор одинаковы. Кинетика процесса в целом также определяется кинетикой химической реакции.

Во внешней кинетической области скорость процесса зависит от величины внешней поверхности катализатора, а во внутренней ки-

нетической области — от всей поверхности катализатора (внешней поверхности катализатора и внутренней, которая соответствует поверхности пор, доступной для молекул реагирующего вещества).

§ 11. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в статических условиях

а) Кинетика процессов, в которых реагирует одно вещество и продукты реакции не тормозят процесс

Будем рассматривать гетерогенные каталитические реакции на твердом катализаторе, в которых реагирующие вещества и продукты реакции газообразны. Рассмотрим сначала случай, когда продукты реакции не тормозят процесс. Примерами реакции такого типа могут служить реакции распада некоторых веществ, например распад NH_3 на платине, метана на угле и др.

Как уже было сказано выше, в типичном гетерогенном процессе реагируют только те вещества, которые адсорбированы на поверхности. Скорость v гетерогенной химической реакции определяется как количество вещества, реагирующего в единицу времени на единице площади поверхности катализатора:

$$v = \frac{dx}{S\,dt} \qquad \text{(XII, 78)}$$

где x — количество вещества, прореагировавшего к моменту времени t, *моль*; S — общая площадь поверхности катализатора, на которой идет химический процесс.

Скорость гетерогенного химического процесса согласно основному постулату химической кинетики прямо пропорциональна поверхностной концентрации веществ. Последняя величина прямо пропорциональна степени заполнения поверхности θ (см. т. I, гл. XVI § 3), поэтому можно записать, что

$$\frac{dx}{S\,dt} = k'\theta \qquad \text{(XII, 79)}$$

Так как поверхность данного катализатора постоянна, то величину общей поверхности катализатора можно ввести в константу скорости процесса k', т. е. принять

$$k'S = k \qquad \text{(XII, 80)}$$

Поэтому уравнение (XII, 79) запишется в более простой форме:

$$\frac{dx}{dt} = k\theta \qquad \text{(XII, 81)}$$

Величину поверхности, занятую реагирующим веществом на 1 $см^2$ поверхности катализатора, можно найти, исходя из адсорб-

ционной теории Лэнгмюра (см. т. I, гл. XVI, § 4):

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \qquad \text{(XII, 82)}$$

Выражение XII, 82 можно получить из кинетических представлений процесса адсорбции, сделав следующие упрощенные предположения: 1) между адсорбированными молекулами не действуют силы притяжения и отталкивания; 2) процесс адсорбции заканчивается тогда, когда все адсорбционные центры на поверхности твердого тела (или жидкости) оказываются занятыми, другими словами, процесс адсорбции заканчивается, когда на поверхности раздела фаз образуется слой толщиной в одну молекулу (мономолекулярный насыщенный слой); 3) все адсорбционные центры одинаковы во всех отношениях. Исходя из этих предположений, можно считать, что скорость процесса адсорбции v_1 прямо пропорциональна давлению p газа и свободной поверхности твердого тела (катализатора) $1 - \theta$, т. е.

$$v_1 = k_1 p (1 - \theta)$$

где k_1 — константа, характеризующая скорость адсорбции.

Скорость v_2 обратного процесса (десорбции) прямо пропорциональна поверхности, занятой реагирующими молекулами, т. е.

$$v_2 = k_2 \theta,$$

где k_2 — константа, характеризующая скорость десорбции.

В момент равновесия скорости обоих противоположных процессов должны быть одинаковы:

$$v_1 = v_2$$

Приравнивая правые части первых двух выражений, будем иметь:

$$k_1 p (1 - \theta) = k_2 \theta$$

Решив это уравнение относительно θ, получим:

$$\theta = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p}$$

Разделив числитель и знаменатель на k_2 и обозначив $k_1/k_2 = K$, получим

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

где p — давление газа; K — константа равновесия адсорбции (*адсорбционный коэффициент*).

Из уравнения (XII, 82) следует, что если адсорбция мала, то $\theta \ll 1$, и, следовательно, $K \ll 1$, поэтому величиной Kp в знаменателе выражения (XII, 82) можно пренебречь. Тогда выражение (XII, 82) примет вид

$$\theta = Kp \qquad \text{(XII, 83)}$$

т. е. при малых давлениях поверхность, занятая адсорбированным веществом, прямо пропорциональна давлению. Эта область получила название области линейной адсорбции. Если адсорбция велика, то $Kp \gg 1$, и в знаменателе выражения (XII, 82) можно пренебречь единицей, тогда оно будет иметь вид

$$\theta = 1 \qquad \text{(XII, 84)}$$

Это уравнение является уравнением асимптоты кривой, описываемой уравнением (XII, 82).

Пользуясь уравнением (XII, 82) и вытекающими из него уравнениями (XII, 83) и (XII, 84), для предельных случаев можно получить удобные для расчетов уравнения кинетики гетерогенных реакций.

Если реагирует одно вещество и адсорбция его мала, то, подставив в выражение (XII, 81) значение θ из равенства (XII, 83), получим

$$\frac{dx}{dt} = kKp \qquad \text{(XII, 85)}$$

Если введем обозначение

$$kK = k^* \qquad \text{(XII, 86)}$$

то выражение (XII, 85) запишется так:

$$\frac{dx}{dt} = k^*p \qquad \text{(XII, 87)}$$

Очевидно, уравнение кинетики гетерогенной реакции в данном случае соответствует уравнению реакции первого порядка, так как концентрация реагирующего вещества, выраженная через его парциальное давление p, входит в выражение в первой степени.

Чтобы проинтегрировать уравнение (XII, 87), парциальное давление реагирующего вещества следует, пользуясь законом Дальтона и уравнением Клапейрона, выразить через число грамм-молекул:

$$p = \frac{n_i}{V}RT = \frac{n_0 - x}{V}RT \qquad \text{(XII, 88)}$$

где $n_i = n_0 - x$ — число грамм-молекул исходного вещества в момент времени t; n_0 — число грамм-молекул исходного вещества в начальный момент времени; V — общий объем системы.

Подставив выражение (XII, 88) в уравнение (XII, 87), получим выражение, удобное для интегрирования: Общий объем системы V — величина постоянная, так как процесс в статических условиях обычно ведут при постоянном объеме. Переход от парциальных давлений к числам реагирующих грамм-молекул, как видно из рассмотренного примера, очень прост, поэтому в дальнейшем это преобразование будем опускать.

Константа k^*, входящая в уравнения кинетики, называется кажущейся константой скорости процесса. Как видно из выражения (XX, 86), она является произведением истинной константы скорости химической реакции k на адсорбционный коэффициент K.

Примерами реакций, кинетика которых подчиняется уравнению (XII, 87), могут служить реакции распада мышьяковистого водорода AsH_3 и фосфористого водорода PH_3 на стекле, распад дву-

окиси азота NO_2 на золоте, иодистого водорода на платине, метана на угле и др.

Подставив выражение (XII, 82) в (XII, 81), получим

$$\frac{dx}{dt} = k^* \frac{p}{1 + Kp} \qquad \text{(XII, 89)}$$

где $k^* = kK$ — кажущаяся константа скорости реакции.

Это выражение соответствует случаям, когда реагирующее вещество адсорбируется умеренно. Его приближенно можно записать в виде

$$\frac{dx}{dt} = k^* p^{1/n} \qquad \text{(XII, 90)}$$

Как видно, порядок такой реакции получается дробным, равным $1/n$ (где $n > 1$). Такой дробный порядок является кажущимся. Истинный порядок реакции, протекающей на поверхности катализатора, является первым. Кажущийся порядок получаем потому, что в кинетическое уравнение согласно принятому нами методу расчета вводим величины, характеризующие изменение концентрации вещества не непосредственно на поверхности, а в объеме. В наше выражение входит не поверхностная концентрация, которая характеризуется величиной θ, а величина, характеризующая содержание реагирующего вещества в объеме — его парциальное давление p. Поверхностная концентрация, которая пропорциональна величине θ, входит в уравнение кинетики (XII, 81) в первой степени и, следовательно, истинный порядок реакции — первый. Примером реакции с дробным кажущимся порядком является реакция распада аммиака на мышьяке.

Если реагирующее вещество сильно адсорбируется, то $\theta = 1$, тогда, подставив уравнение (XII, 84) в выражение (XII, 81), получим

$$\frac{dx}{dt} = k \qquad \text{(XII, 91)}$$

Очевидно, кажущийся порядок реакции при этом получается равным нулю, т. е. можно считать, что парциальное давление реагирующего вещества в это выражение входит в нулевой степени ($p^0 = 1$). Кроме того, видно, что в выражении (XII, 91) в противоположность уравнениям (XII, 87), (XII, 89), (XII, 90) входит истинная константа скорости процесса.

Следует отметить, что кажущийся порядок гетерогенных реакций может для одной и той же реакции изменяться от нулевого, если реакция проводится под большим давлением, через дробный переменный порядок, до первого, если давление реагирующего вещества становится очень низким. Это вполне понятно, если вспомнить следствия, вытекающие из уравнения (XII, 82), которое определяет поверхность, занятую реагирующим веществом.

б) Кинетика процессов, в которых реагирует одно вещество и продукт реакции тормозит процесс

В рассмотренном выше процессе продукты реакции не тормозили самого процесса. Теперь рассмотрим кинетику процессов, осложненных торможением продуктами реакции. Эти продукты могут адсорбироваться на поверхности катализатора и тем самым уменьшать поверхность, занятую реагирующим веществом. Очевидно, что это будет приводить к торможению процесса. Поэтому при расчете поверхности, занятой реагирующим веществом, следует учитывать адсорбцию продуктов распада. Для простоты будем рассматривать процессы, в которых адсорбируется и, следовательно, тормозит процесс только один продукт реакции. Расчет кинетики процесса, который тормозится несколькими конечными продуктами, принципиально такой же, как это будет показано ниже.

Если адсорбируются два вещества А и В, то можно написать (см. т. I, гл. XVI, § 4), что

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \qquad \text{(XII, 92)}$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \qquad \text{(XII, 93)}$$

где K_A и K_B; p_A и p_B — адсорбционные коэффициенты и парциальные давления соответственно веществ А и В. *

Если реагирует только одно вещество и реакция на поверхности следует уравнению первого порядка (истинный порядок), то уравнение кинетики химического процесса запишется следующим образом:

$$\frac{dx}{dt} = k\theta_A \qquad \text{(XII, 94)}$$

Рассмотрим несколько примеров расчета, основанного на использовании уравнения (XII, 92).

1. Реагирующий газ адсорбируется слабо, продукт реакции — умеренно. Из этих исходных условий вытекает, что $K_A p_A \ll 1$, следовательно этой величиной в знаменателе выражения (XII, 92) можно пренебречь, т. е.

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_B p_B} \qquad \text{(XII, 95)}$$

Подставив выражение (XII, 95) в уравнение (XII, 94), получим

$$\frac{dx}{dt} = k^* \frac{p_A}{1 + K_B p_B} \qquad \text{(XII, 96)}$$

где $k^* = kK_A$ — кажущаяся константа скорости реакции.

Примером реакции, кинетика которой подчиняется уравнению (XII, 96), является реакция распада закиси азота N_2O на платине. Процесс распада тормозится кислородом.

2. Реагирующее вещество адсорбируется слабо, продукт реакции — сильно. В этом случае, согласно сказанному выше, $K_A p_A \ll 1$, а $K_B p_B \gg 1$ и, следовательно, в знаменателе выражения (XII, 92) можно пренебречь единицей и вели-

* Выражение (XII, 93) можно получить исходя из кинетических представлений, так же, как это было сделано выше (стр. 298).

чиной $K_A p_A$ как очень малыми по сравнению с величиной $K_B p_B$. Выражение (XII, 92) при этом запишется так:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{K_B p_B} \qquad \text{(XII, 97)}$$

Подставив уравнение (XII, 97) в уравнение (XII, 94), получим

$$\frac{dx}{dt} = k^* \frac{p_A}{p_B} \qquad \text{(XII, 98)}$$

где $k^* = k(k_A/k_B)$.

Примером такого процесса может служить разложение аммиака на платине. Процесс тормозится образующимся водородом, который сильно адсорбируется поверхностью платины.

3. Реагирующее вещество и продукт реакции адсорбируются сильно. В этом случае $K_A p_A \gg 1$ и $K_B p_B \gg 1$. В знаменателе выражения (XII, 92) можно пренебречь единицей, следовательно

$$\theta = \frac{K_A p_A}{K_A p_A + K_B p_B} \qquad \text{(XII, 99)}$$

Подставив выражение (XII, 99) в уравнение (XII, 94), получим

$$\frac{dx}{dt} = k^* \frac{p_A}{K_A p_A + K_B p_B} \qquad \text{(XII, 100)}$$

где $k^* = kK_A$.

Примером такой реакции может служить реакция дегидратации этилового спирта на окиси алюминия. Процесс очень сильно тормозит вода, образующаяся в результате реакции.

Так же просто находятся уравнения кинетики гетерогенных химических реакций, если реагируют два вещества. Если два реагирующих вещества адсорбируются на одинаковых адсорбционных центрах и истинный порядок реакции — второй, то общее уравнение кинетики можно записать следующим образом:

$$\frac{dx}{dt} = k\theta_A\theta_B \qquad \text{(XII, 101)}$$

Значения θ_A и θ_B могут быть в этом случае найдены по уравнениям (XII, 92) и (XII, 93).

§ 12. Истинная и кажущаяся энергии активации гетерогенных химических реакций

Если построить на основании экспериментальных данных график зависимости кажущейся константы скорости гетерогенной химической реакции от величины обратной температуры, то получим прямую, аналогичную той, которая описывается уравнением Аррениуса. Уравнение, соответствующее этой прямой, запишется так же, как и уравнение Аррениуса

$$\ln k^* = -\frac{E^*}{RT} + \ln C \qquad \text{(XII, 102)}$$

или, если это выражение продифференцировать по температуре, получим

$$\frac{d \ln k^*}{dT} = \frac{E^*}{RT^2} \qquad \text{(XII, 103)}$$

Величина E^* в этом выражении получила название кажущейся энергии активации. Между кажущейся и истинной энергиями активации гетерогенной химической реакции существует простая зависимость, которая может быть легко найдена.

Рассмотрим метод нахождения зависимости кажущейся энергии активации гетерогенной химической реакции от истинной на примере реакции с участием одного, слабо адсорбирующегося газа, причем продукт реакции не тормозит процесса. Согласно уравнению (XII, 86) кажущаяся константа скорости при этом будет равна

$$k^* = kK \qquad \text{(XII, 104)}$$

Адсорбционный коэффициент (константа равновесия) K равен отношению констант скоростей процессов адсорбции и десорбции, т. е.

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Подставив это отношение в кажущуюся константу скорости химического процесса, получим

$$k^* = k \frac{k_1}{k_2} \qquad \text{(XII, 105)}$$

Каждая из констант, входящих в выражение (XII, 105), является функцией температуры. Из кинетического вывода уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра известно, что k_1 обратно пропорционально корню квадратному из температуры:

$$k_1 = C'/\sqrt{T} \qquad \text{(XII, 106)}$$

где C' — величина постоянная.

Константа k_2, характеризующая процесс десорбции, изменяется с температурой так же, как и давление насыщенного пара, т. е.

$$k_2 = C''e^{-\lambda/RT} \qquad \text{(XII, 107)}$$

где C'' — величина постоянная, не зависящая от температуры; λ — теплота адсорбции.

Константа скорости химической реакции изменяется с температурой согласно уравнению Аррениуса, т. е.

$$k = Ce^{-E/RT} \qquad \text{(XII, 108)}$$

Константа скорости процесса адсорбции k_1 с температурой изменяется очень мало по сравнению с k и k_2 (из-за малости измене-

ния $\sqrt{T}$ с увеличением T). Зависимостью k_1 от температуры можно пренебречь и считать, что эта величина постоянная. Подставив выражения (XII, 108) и (XII, 107) в уравнение (XII, 105), получим

$$k^* = Ce^{-E/RT}\frac{k_1}{C'e^{-\lambda/RT}} \qquad \text{(XII, 109)}$$

Логарифмируя это выражение, найдем

$$\ln k^* = -\frac{E}{RT} + \frac{\lambda}{RT} + \ln \text{const} \qquad \text{(XII, 110)}$$

где $\text{const} = C\frac{k_1}{C'}$.

Дифференцируя выражение (XII, 110) по T, получим

$$\frac{d \ln k^*}{dT} = \frac{E - \lambda}{RT^2} \qquad \text{(XII, 111)}$$

Сравнивая выражение (XII, 111) с уравнением (XII, 103), видим, что

$$E^* = E - \lambda \qquad \text{(XII, 112)}$$

Выражение (XII, 112) характеризует зависимость кажущейся энергии активации от истинной для рассматриваемого случая. Как видно из выражения (XII, 112), кажущаяся энергия активации меньше истинной на величину теплоты адсорбции реагирующего вещества.

Для случая, когда реагирующее вещество адсорбируется слабо, а продукт реакции — сильно, тем же путем можно найти

$$E^* = E - \lambda_A + \lambda_B \qquad \text{(XII, 113)}$$

где λ_A и λ_B — теплоты адсорбции соответственно веществ A и B.

Таким образом, для расчета истинных энергий активации необходимо знать теплоты адсорбции реагирующих и получающихся веществ. Экспериментально определить эти величины довольно трудно, поэтому они обычно неизвестны. Кроме того, величины теплоты адсорбции существенно зависят от степени заполнения поверхности (см. т. I, раздел «Поверхностные явления. Адсорбция»).

§ 13.* Кинетика гетерогенных реакций в потоке

Уравнения кинетики гетерогенных химических реакций, протекающих в потоке в режиме идеального вытеснения, были выведены Г. М. Панченковым. Если гетерогенная химическая реакция протекает в потоке, т. е. если реагирующие вещества движутся в трубке через неподвижно закрепленный твердый катализатор, то согласно данному выше определению (стр. 316) скорость гетерогенной химической реакции

$$v_s = \frac{v\rho\, dl}{dS} \qquad \text{(XII, 114)}$$

где v — скорость, которая определяется количеством вещества, реагирующего в единицу времени в единице объема. Эту величину в выражении (XII, 114) умножаем на элемент объема ρdl и делим на элемент поверхности dS. В результате получаем количество реагирующего вещества в единицу времени на единицу площади поверхности катализатора. В данном случае ρ — площадь сечения трубки, свободного от катализатора. Величина dS соответствует площади катализатора, заполняющего элемент трубки длиной dl, т. е.

$$dS = S_0\, dl \tag{XII, 115}$$

где S_0 — площадь катализатора, приходящаяся на единицу длины слоя по направлению потока.

Подставив выражения (I, 164), (XII, 115) в уравнение (XII, 114), получим для условий идеального вытеснения

$$v_S = \frac{n_{0,\,A_i}\, dx}{S_0\, dl} \tag{XII, 116}$$

В выражение (XII, 116) вместо площади S_0, приходящейся на единицу длины слоя катализатора, можно ввести площадь $S_{0,\,V}$, приходящуюся на единицу объема катализатора. Если полное сечение трубки обозначить через ρ', то, очевидно, площадь dS будет соответствовать объему заполненной катализатором части трубки $\rho' dl$, а так как единице объема катализатора соответствует площадь $S_{0,\,V}$, то из простой пропорции найдем, что

$$dS = S_{0,\,V}\rho'\, dl \tag{XII, 117}$$

Подставив выражение (XII, 117) в уравнение (XII, 116), получим, с учетом равенства (XII, 115)

$$v_S = n_{0,\,A_i}\frac{dx}{\rho' S_{0,\,V}\, dl} \tag{XII, 118}$$

Но

$$\rho'\, dl = dV \tag{XII, 119}$$

где V — объем катализатора.

Следовательно, подставив выражение (XII, 119) в уравнение (XII, 118), получим

$$v_S = n_{0,\,A_i}\frac{dx}{S_{0,\,V}\, dV} \tag{XII, 120}$$

Для гетерогенной реакции в кинетической области ее протекания, как известно, количество реагирующего вещества в единицу времени на единицу площади катализатора прямо пропорционально долям этой площади, занятым реагирующими веществами в степенях, равных порядкам реакции. Поэтому для необратимых реакций, имеющих порядок ν_i по каждому веществу

$$v_S = n_{0,\,A_i}\frac{dx}{S_{0,\,V}\rho'\, dl} = k'\theta_{A_1}^{\nu_1}\theta_{A_2}^{\nu_2}\ldots\theta_{A_n}^{\nu_n} \tag{XII, 121}$$

а для обратимых

$$v_S = n_{0,\,A_i}\frac{dx}{S_{0,\,V}\rho'\, dl} = k_1'\theta_{A_1}^{\nu_1}\theta_{A_2}^{\nu_2}\ldots\theta_{A_n}^{\nu_n} - k_2'\theta_{A_1'}^{\nu_1'}\theta_{A_2'}^{\nu_2'}\ldots\theta_{A_n'}^{\nu_n'} \tag{XII, 122}$$

где θ_{A_i} — поверхность, занятая реагирующим веществом на единице площади катализатора; ν_i, ν_i' — порядки реакции по каждому вступающему в реакцию и получающемуся веществу; k_i' — константы скоростей реакций.

Так как величина $S_{0,V}\rho'$ при заданных условиях постоянна, то ее можно ввести в константу скорости. Например уравнение (XII, 121) можно записать в виде

$$n_{0,\,A_i}\frac{dx}{dl} = k\theta_{A_1}^{\nu_1}\theta_{A_2}^{\nu_2}\ldots\,0_{A_n}^{\nu_n} \qquad \text{(XII, 123)}$$

где $k = k'S_{0,V}\rho'$.

Рассмотрим несколько примеров гетерогенных газовых реакций, протекающих в потоке в режиме идеального вытеснения.

Пусть в реакцию вступает один газ. Тогда реакция в общем виде записывается следующим образом:

$$A \longrightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_n A_n$$

Общее уравнение кинетики процесса в этом случае, согласно уравнению (XII, 123), запишется так:

$$n_{0,\,A}\frac{dx}{dl} = k\theta_A \qquad \text{(XII, 124)}$$

Рассмотрим сначала случаи, когда продукты реакции не тормозят процесс.

1. Если адсорбция реагирующего газа мала, то поверхность, занятая молекулами исходного вещества А, определяется равенством (XII, 83).

Выражая парциальное давление согласно закону Дальтона через мольную долю и общее давление p, найдем, что

$$\theta_A = K_A\frac{1-x}{1+\beta x}p \qquad \text{(XII, 125)}$$

где $\beta = \nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_n - 1$; x — мольная доля прореагировавшего исходного вещества.

Подставив выражение (XII, 125) в уравнение (XII, 124), получим

$$n_{0,\,A}\frac{dx}{dl} = kK_A\frac{1-x}{1+\beta x}p \qquad \text{(XII, 126)}$$

Это дифференциальное уравнение решается методом разделения переменных. После разделения переменных получим

$$\frac{1+\beta x}{1-x}dx = \frac{kK_Ap}{n_{0,\,A}}dl \qquad \text{(XII, 127)}$$

После интегрирования будем иметь

$$k = \frac{n_{0,\,A}}{K_Apl}\{-(1+\beta)\ln(1-x) - \beta x\} \qquad \text{(XII, 128)}$$

2. Если реагирующий газ адсорбируется умеренно, то площадь, занятая реагирующим веществом, определяется из выражения (XII, 82). Так как все последующие выкладки просты, то, чтобы не повторяться, сразу же запишем окончательную форму дифференциального уравнения скорости гетерогенного химического процесса после того, как парциальные давления в выражении, определяющем площадь, занятую реагирующим веществом, выражены через числа молей:

$$\frac{dx}{dl} = k\frac{K_Ap}{n_{0,\,A}}\cdot\frac{1-x}{1+K_Ap+(\beta-K_Ap)x} \qquad \text{(XII, 129)}$$

После интегрирования будем иметь

$$k = \frac{n_{0,\,A}}{K_A p l}\left[-(1-\beta)\ln(1-x) - (\beta - K_A p)\,x\right] \qquad \text{(XII, 130)}$$

3. Если адсорбция реагирующего газа велика, то поверхность, занятая реагирующим веществом, определяется выражением (XII, 84), и, следовательно, уравнение (XII, 124) приобретает вид

$$\frac{dx}{dl} = \frac{k}{n_{0,\,A}} \qquad \text{(XII, 131)}$$

откуда после интегрирования

$$k = \frac{n_{0,\,A}}{l}\,x \qquad \text{(XII, 132)}$$

Рассмотрим основные случаи, когда реагирует один газ и продукты реакции тормозят процесс. Основное кинетическое уравнение сохраняет форму (XII, 124).

1. Если адсорбция реагирующего газа мала, а продуктов реакции — умеренна, то

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + \sum\left(K_{A_i} p_{A_i}\right)} \qquad \text{(XII, 133)}$$

Это выражение отличается от ранее выведенного выражения (XII, 92) только тем, что в знаменателе его стоит сумма произведений адсорбционных коэффициентов на парциальные давления всех участников реакции $\sum\left(K_{A_i} p_{A_i}\right)$. Эта величина входит в выражение потому, что мы рассматриваем более общий случай, когда любое число продуктов реакции (в пределе — все продукты реакции) тормозит процесс. Рассуждения, аналогичные предыдущим, когда рассматривалась адсорбция двух веществ, приводят к уравнению (XII, 133). Оно получается путем решения уже не двух уравнений, а системы уравнений, число которых равно числу адсорбирующихся газов.

Выразив парциальное давление через общее давление и число молей, получим

$$\theta_A = K_A p \frac{1-x}{1 + \left[\beta + \sum\left(K_{A_i} \nu_i\right) p\right] x} \qquad \text{(XII, 134)}$$

Подставив выражение (XII, 134) в уравнение (XII, 124), будем иметь

$$\frac{dx}{dl} = k\,\frac{K_A p}{n_{0,\,A}} \cdot \frac{1-x}{1 + \left[\beta + \sum\left(K_{A_i} \nu_i\right) p\right] x} \qquad \text{(XII, 135)}$$

а после интегрирования

$$k = \frac{n_{0,\,A}}{K_A p l}\left\{-\left[1 + \beta + \sum\left(K_{A_i} \nu_i\right) p\right]\ln(1-x) - \left[\beta + \sum\left(K_{A_i} \nu_i\right) p\right] x\right\} \qquad \text{(XII, 136)}$$

2. Если реагирующий газ адсорбируется слабо, а продукты реакции — сильно, то в знаменателе выражения (XII, 133) можно пренебречь единицей, поэтому это выражение запишется следующим образом:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{\sum\left(K_{A_i} p_{A_i}\right)} \qquad \text{(XII, 137)}$$

где $\sum(K_{A_i}p_{A_i})$ — сумма произведений адсорбционных коэффициентов на парциальные давления только для конечных продуктов.

Подставив это выражение в общее кинетическое уравнение (XII, 124) и выразив парциальные давления через числа молей, получим

$$\frac{dx}{dl} = k\frac{K_A}{n_{0,A}\sum(K_{A_i}\nu_i)}\cdot\frac{1-x}{x} \qquad \text{(XII, 138)}$$

После интегрирования будем иметь

$$k = n_{0,A}\frac{\sum(K_{A_i}\nu_i)}{K_A l}[-\ln(1-x)-x] \qquad \text{(XII, 139)}$$

Этому уравнению подчиняется кинетика реакции крекинга индивидуальных углеводородов и их смесей на алюмосиликатных катализаторах.

Реакции каталитического крекинга углеводородов, так же как и реакции термического крекинга, являются необратимыми реакциями первого порядка. В общем виде такую реакцию можно записать следующим образом:

$$A \longrightarrow \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_n A_n$$

где A — исходное чистое вещество или смесь веществ; A_i — продукты распада; ν_i — стехиометрические коэффициенты, которые при такой записи могут быть дробными.

В результате крекинга углеводородов кроме газа и легкокипящих продуктов образуются высокомолекулярные соединения и так называемый кокс, который является смесью бедных водородом высокомолекулярных углеводородов. Эти высокомолекулярные соединения сильно адсорбируются на поверхности катализатора. Поэтому реакцию каталитического крекинга можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию первого порядка, для которой характерна слабая адсорбция исходных веществ и сильная адсорбция некоторых продуктов реакции. Скорость каталитического крекинга подчиняется уравнению (XII, 139), но в $\Sigma(K_i\nu_i)$ входят величины, характеризующие только те вещества, которые тормозят процесс. Обозначим эту сумму через B. Тогда уравнение (XII, 139) примет вид

$$k = n_{0,A}\frac{B}{K_A l}[-\ln(1-x)-x] \qquad \text{(XII, 140)}$$

Уравнение (XII, 140) можно записать следующим образом:

$$n_0 x = -n_0\ln(1-x) - k\frac{K_A l}{B} \qquad \text{(XII, 141)}$$

Если за переменные принять $y = n_0 x$ и $z = -n_0\ln(1-x)$, то уравнение будет описывать прямую. Отрезок, который отсекает эта прямая на оси ординат, дает кажущуюся константу скорости реакции $k' = kK_A l/B$. На рис. XII, 12, *а* и XII, 12, *б* изображена зависимость y от z для крекинга парафинистого газойля на двух катализаторах, содержащих первый — 5% Al_2O_3 и 95% SO_2, а второй — 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2 (по данным Г. М. Панченкова и Е. М. Кузнецовой).

Уравнение (XII, 140) оказалось справедливым для крекинга индивидуальных углеводородов в присутствии синтетических алюмосиликатных катализаторов.

На рис. XII, 13, *а* и XII, 13, *б* приведено сравнение расчетов по уравнению (XII, 141) и опытных данных для реакции крекинга геометрических изомеров декалина (по данным Г. М. Панченкова и В. В. Красавичева).

Если о скорости процесса судить не по общему превращению, а по выходу промежуточных продуктов, то реакцию крекинга уже нельзя рассматривать как

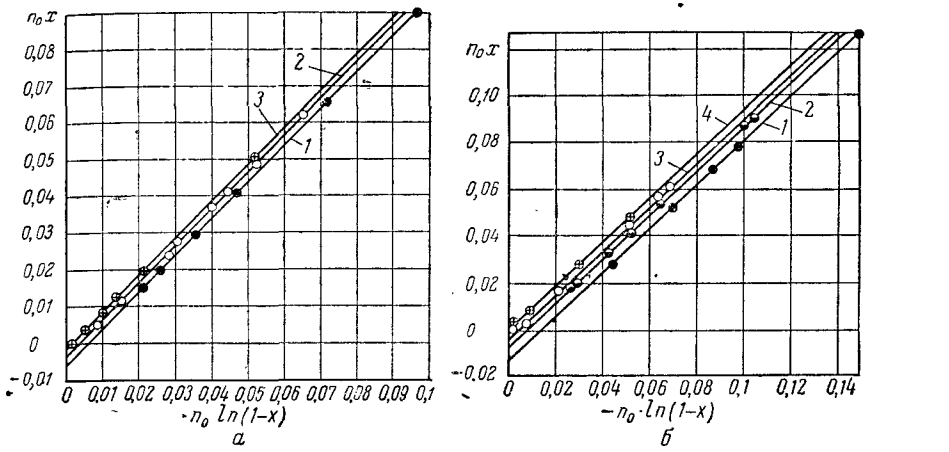


Рис. XII, 12. Кинетика каталитического крекинга газойля на алюмосиликатных катализаторах состава:

а — 5% Al_2O_3 — 95% SiO_2: *1* — при 490 °С; *2* — при 475 °С; *3* — при 450 °С; *б* — 30% Al_2O_3 + 70% SiO_2: *1* — при 490 °С; *2* — при 475 °С; *3* — при 450 °С; *4* — при 400 °С.

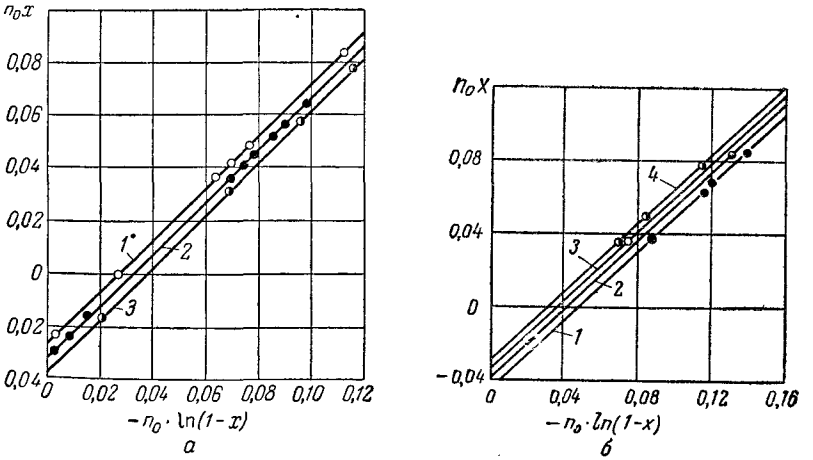


Рис. XII, 13. Кинетика каталитического крекинга изомеров декалина на алюмосиликатном катализаторе состава 30% Al_2O_3 + 70% SiO_2:

а — *транс*-$C_{10}H_{18}$: *1* — при 470 °С; *2* — при 480 °С; *3* — при 490 °С; *б* — *цис*-$C_{10}H_{18}$: *1* — при 490 °С; *2* — при 480 °С; *3* — при 470° С; *4* — при 460 °С.

необратимую реакцию первого порядка. В этом случае ее следует рассматривать как последовательную хнмическую реакцию, так как образующиеся легкокипящие углеводороды подвергаются дальнейшему распаду до конечных продуктов, которыми являются газ и кокс.

3. Если реагирующий газ и продукты реакции адсорбируются сильно, то согласно уравнению (XII, 134)

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{K_A p_A + \sum (K_{A_i} p_{A_i})} \qquad \text{(XII, 142)}$$

Дифференциальное уравнение скорости химической реакции в этом случае имеет вид

$$\frac{dx}{dl} = \frac{kK_A}{n_{0,A}} \frac{1 - x}{K_A + \left[\sum (K_{A_i} \nu_i - K_A)\right] x} \qquad \text{(XII, 143)}$$

После интегрирования получим, что

$$k = \frac{n_{0,A}}{K_A l} \left\{ - \sum (K_{A_i} \nu_i) \ln (1 - x) - \left[\sum (K_{A_i} \nu_i) - K_A\right] x \right\} \qquad \text{(XII, 144)}$$

Аналогичным образом решаются уравнения и для более сложных реакций, когда реагирует несколько веществ или реакция является обратимой.

ГЛАВА XIII

ТЕОРИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

§ 1. Активные центры гетерогенных катализаторов

По мере накопления опытных данных о гетерогенных каталитических реакциях неизбежно возникает вопрос о строении и природе активной поверхности катализатора. В начале 20-х годов текущего столетия стало ясно, что далеко не вся поверхность катализатора, а только небольшая ее часть принимает участие в ускорении реакции. К этому заключению привели опытные факты, полученные при изучении адсорбции, отравления катализаторов, их спекания и некоторых других явлений. Разберем некоторые из них.

а) Адсорбционная неоднородность поверхности

В адсорбционой теории Лэнгмюра поверхность предполагается однородной, т. е. все ее участки считаются обладающими одинаковым адсорбционным потенциалом. Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра, имеющее вид

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \qquad \text{(XIII, 1)}$$

может быть записано следующим образом:

$$V = V_m \frac{Kp}{1 + Kp} \qquad \text{(XIII, 2)}$$

где V — объем вещества, адсорбированного при давлении p; V_m — то же при насыщении, когда $p \to \infty$, поскольку степень заполнения поверхности адсорбированным веществом

$$\theta = \frac{V}{V_m} \qquad \text{(XIII, 3)}$$

Параметр K, имеющий смысл константы адсорбционного равновесия, связан с теплотой адсорбции соотношением

$$K = K_0 e^{Q/RT} \qquad \text{(XIII, 4)}$$

где K_0 — константа, связанная с изменением энтропии при адсорбции; Q — мольная теплота адсорбции.

Уравнение (XIII, 2) легко может быть проверено экспериментально, что особенно удобно сделать, переписав его в следующей форме:

$$\frac{p}{V} = \frac{p}{V_m} + \frac{1}{KV_m} \qquad \text{(XIII, 5)}$$

Таким образом, если уравнение (XIII, 5) справедливо, то в координатах $p/V - p$ должна получаться линейная зависимость, позволяющая по тангенсу угла наклона прямой и отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат, рассчитать параметры V_m и K. Во многих случаях опыт дает требуемую линейную зависимость.

Однако встречаются и такие поверхности, для которых эта теория оказывается неприменимой. Рассмотрим, например, приведенные на рис. XIII, 1 данные об адсорбции хлора на силикагеле при разных температурах. Как видно, линейная зависимость p/V от p отсутствует, но в небольших интервалах давлений условно можно выделить линейные участки изотерм. Экстраполируя к оси ординат каждый из этих участков, можно увидеть, что чем меньше давление, тем меньше величина $1/KV_m$ для данного участка изотермы, а следовательно, тем больше значение K и соответственно тем больше теплота адсорбции Q. Поэтому приведенные на рис. XIII, 1 нелинейные изотермы могут быть объяснены, если считать, что различные участки поверхности обладают разными адсорбционными потенциалами. При малых давлениях адсорбируют только центры с большим адсорбционным потенциалом; по мере заполнения этих центров с повышением давления, менее активные центры постепенно также начинают принимать участие в адсорбции. Вероятно, самым правильным было бы провести на рис. XIII, 1 криволинейные изотермы и рассчитать для каждого давления p параметры V_m и K по положению касательной к кривой в данной точке. Тогда была бы получена непрерывная зависимость Q от p и непрерывное распределение центров адсорбции по их адсорбционному потенциалу.

Адсорбционная неоднородность некоторых поверхностей экспериментально может быть доказана и другим способом. На рис. XIII, 2 приведены данные Тейлора о теплотах адсорбции аммиака на железном катализаторе, полученные следующим образом. На катализаторе последовательно адсорбировали по 2 $см^3$ аммиака и каждый раз определяли теплоту адсорбции. Видно, что по мере заполнения поверхности теплота адсорбции закономерно убывает, т. е. все менее и менее активные участки поверхности заполняются адсорбатом. Ступенчатая кривая, построенная на основании экспериментальных данных, при увеличении числа опытов и уменьшении объемов адсорбируемого аммиака (большем числе точек) в пределе дала бы истинное распределение участков поверхности по теплотам адсорбции, показанное на рис. XIII, 2 пунктирной кривой.

Остановимся также на разработанном в последние годы *дифференциально-изотопном методе* (С. З. Рогинский, Н. П. Кейер) обнаружения неоднородности поверхности, суть которого заключается в следующем. На поверхности сначала адсорбируется определенная порция газа одного изотопного состава, а затем порция другого изотопного состава; вслед за этим производится десорбция отдельных порций газа и анализ их изотопного состава. Если

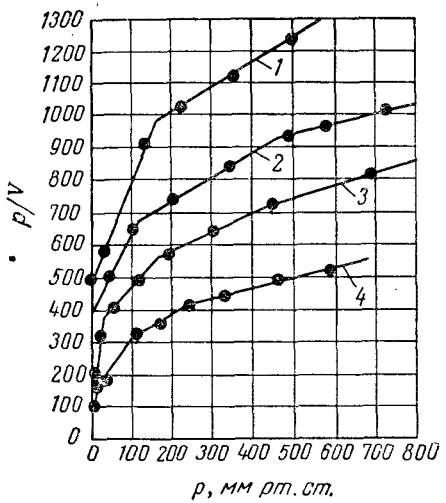


Рис. XIII, 1. Изотермы адсорбции хлора на силикагеле:
1 — при 38 °С; *2* — при 66,5 °С; *3* — при 51 °С; *4* — при 39,9 °С.

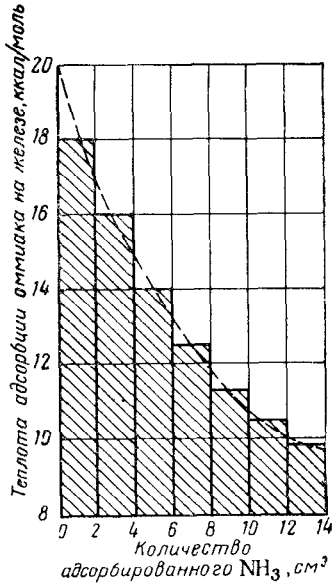


Рис. XIII 2. Теплота адсорбции аммиака на железном катализаторе.

изучаемая поверхность однородна, то состав десорбируемого газа должен быть средним по сравнению с составом разновременно адсорбированных порций, поскольку десорбция должна равномерно идти со всех занятых центров поверхности. Если же поверхность неоднородна, порядок десорбции должен быть обратным порядку адсорбции, и состав первых порций десорбированного газа должен совпадать с составом последних адсорбированных порций, поскольку на неоднородной поверхности вначале идет адсорбция на центрах с большим адсорбционным потенциалом и только по мере их заполнения проявляется адсорбционная способность менее активных центров. Десорбция же, наоборот, вначале происходит с менее активных участков поверхности. Этим методом была обна-

ружена адсорбционная неоднородность некоторых поверхностей * (металлический никель, окись цинка, уголь и др.).

Таким образом, опыт показывает, что во многих случаях реальная поверхность адсорбента неоднородна и различные ее участки обладают разным адсорбционным потенциалом.

б) Отравление катализаторов

Данные о действии ядов на гетерогенные катализаторы показывают, что каталитическая активность различных участков поверхности катализаторов, как правило, неоднородна. Рассмотрим, например, данные Пиза об отравляющем действии окиси углерода на медь, катализирующую гидрирование этилена. Адсорбционному насыщению поверхности 100 *г* меди соответствует адсорбция 10 $см^3$ окиси углерода (т. е. $V_m = 10$ $см^3$), но уже адсорбция 0,05 $см^3$ CO подавляет на 90% первоначальную каталитическую активность меди. Следовательно, 10 $см^3$ CO соответствуют полному числу адсорбционных центров (или всей поверхности), а 0,05 $см^3$ CO соответствуют 90 % каталитически активных центров (или 90% каталитически активной части поверхности). Всей совокупности каталитически активных центров соответствует $\frac{100 \cdot 0{,}05}{90} = 0{,}055$ $см^3$ CO, а каталитически активные центры составляют только $\frac{100 \cdot 0{,}05}{10} = 0{,}55\%$ всех адсорбционных центров. Аналогичные результаты были получены и для многих других катализаторов. Следовательно, поверхность состоит из совокупности адсорбционных центров, только небольшая доля которых является и каталитически активными центрами.

Тот факт, что адсорбция реагирующих молекул на катализаторе, как правило, является активированной адсорбцией, свидетельствует о том, что взаимодействие адсорбционного центра с субстратом приводит к образованию поверхностного соединения хемосорбционного типа. Отсюда напрашивается вывод: каталитически активными будут только такие адсорбционные центры (или их группировки), на которых адсорбирующееся вещество способно образовывать активное для ведения данного каталитического процесса промежуточное поверхностное соединение. Развитие этого взгляда приводит к конкретизации геометрической и энергетической природы активных центров катализаторов.

в) Теория активных центров Тейлора

Согласно теории Тейлора (20-е годы XX века) активными центрами катализатора являются поверхностные атомы кристалличе-

* Следует отметить, что наличие неоднородности и ее характер, особенно для адсорбентов с развитой поверхностью (различные угли, силикагели, алюмогели и т. д.), зависят от способа приготовления образцов.

ской решетки, по каким-либо причинам находящиеся выше среднего уровня поверхности. Такие кристаллические «пики» обладают свободными валентностями и поэтому могут образовывать реакционноспособные промежуточные соединения. Представление об активной части поверхности как образовании, аномальном по сравнению с нормальной кристаллической поверхностью, находит подтверждение и в ряде качественных наблюдений. Например, Пальмер и Констейбл, исследуя дегидрирование спиртов на металлической меди

$$R{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{Cu} R{-}CH{=}O + H_2$$

изучили влияние способа обработки катализатора на его активность. Оказалось, что способы, приводящие к образованию достаточно «гладкой» поверхности, — электролитическое осаждение, восстановление гидразин-гидратом раствора $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и т. д. — дают неактивные образцы. Наоборот, если обработка (пропускание над медной сеткой аммиака при 820 °С, быстрое восстановление солей меди и CuO окисью углерода, термическое разложение медных солей одноосновных жирных кислот) обеспечивает возникновение различных нарушений кристаллической решетки, получается каталитически активная поверхность. Хотя концепция Тейлора и является чисто качественной, исторически она представляет важный этап в развитии теории катализа, так как Тейлор впервые высказал мысль о существовании и строении активного центра.

г) Связь между параметрами уравнения Аррениуса

Многие исследователи заметили, что в тех случаях, когда на различных катализаторах (разной химической природы или различным способом приготовления) проводится один и тот же процесс, между параметрами C и E уравнения Аррениуса

$$k = Ce^{-E/RT}$$

имеется связь, описываемая уравнением

$$C = ae^{E/h} \qquad \text{(XIII, 6)}$$

или в логарифмической форме

$$\ln C = \ln a + \frac{E}{h} \qquad \text{(XIII, 7)}$$

где a и h — константы.

Эта зависимость тем более удивительна, что, казалось бы, никакой связи между величинами C и E быть не должно. Ведь E связано с энергетической природой активного центра, а C, с точностью до множителя пропорциональности, есть число активных центров на единице поверхности катализатора. До сих пор не дано полного теоретического обоснования этой интересной опытной закоио-

мерности *. Пожалуй, наиболее правдоподобно звучит объяснение, данное Швабом на основании теории активных центров. Если катализ осуществляют только определенные активные центры, обладающие различным энергетическим потенциалом (т. е. катализ идет на наборе активных центров с разными энергиями активации на них), то по статистически-термодинамическим соображениям число их должно увеличиваться с уменьшением энергетического потенциала. На поверхности катализатора, обладающего по условиям приготовления центрами высокой активности, только эти центры и будут участвовать в процессе; на поверхности же катализатора, не имеющего центров высокой активности, катализ поведут менее активные, но более многочисленные центры. Следовательно, чем больше величина E для данного катализатора из серии катализаторов с разной активностью центров, тем большего значения C следует ожидать. Поскольку между числом центров и их энергий наиболее вероятна экспоненциальная зависимость, качественно объяснимо и эмпирическое уравнение (XIII, 6).

д) Теория пресыщения. «Спекание»

Если считать, что активными центрами являются участки поверхностных частей решетки, характеризующиеся отклонением от равновесного состояния, то естественно предположить, что катализатор будет активней, если условия его приготовления способствуют получению возможно большего числа поверхностных нарушений кристаллической решетки. Поскольку идеальный кристалл, все частицы которого расположены в узлах решетки **, является термодинамически наиболее устойчивой формой, все отклонения кристалла от термодинамически равновесного состояния, казалось бы, должны приводить и к увеличению его каталитической активности. В этой связи возникает термодинамический аспект теории активных центров — *теория пресыщения*, предложенная С. З. Рогинским. Согласно этой теории все каталитически активные системы обладают повышенной свободной энергией $F_{пр}$ по сравнению с минимальной свободной энергией F_0 термодинамически равновесного состояния, т. е. являются *пресыщенными*. Мерой пресыщения, а следовательно, и активности образца является избыток свободной энергии

$$\Delta F = F_{пр} - F_0 \qquad \text{(XIII, 8)}$$

Пресыщения могут возникать в процессе генезиса (приготовления) катализатора; причиной их могут быть наличие метастабильных фаз, различные дефекты решетки, посторонние примеси, повышенная дисперсность и т. д.

На рис. XIII, 3 приведены данные о кинетике спекания (зависимости активности от времени предварительной термической обработки катализатора) платиновой черни при 200, 350, 450 °С (активность определялась по разложению

---

* Не исключено, что в отдельных случаях имеется и чисто алгебраический эффект. Величина C находится расчетным путем из независимо определяемых значений k и E. В условиях опыта величина k редко изменяется более чем в пределах одного порядка и тем менее изменяется $\lg k$. Приближенно, считая $\lg k$ постоянным, получим

$$\lg C = \lg k + \frac{E}{2{,}3RT} \approx \text{const} + \frac{E}{2{,}3RT}$$

Следовательно, изменение опытного значения E от катализатора к катализатору приведет и к получению измененного расчетного значения C. При этом с увеличением E значение $\lg C$ будет увеличиваться, с уменьшением E — уменьшаться.

** В любом идеальном кристалле при температуре выше абсолютного нуля как в объеме, так и на поверхности имеется термодинамически равновесное количество дефектов кристаллической решетки.

перекиси водорода). При низкой температуре предварительного прокаливания (200 °С) зависимость имеет сложный полиэкстремальный характер, хотя и воспроизводится для данного образца в отдельных точках. Активность возрастает и понижается по сравнению с исходной в зависимости от времени предварительного прокаливания, но в среднем остается на определенном довольно высоком уровне. Можно предположить, что здесь действительно отсутствуют какие-либо равновесные соотношения между кристаллической фазой катализатора и активными центрами на его поверхности и что система последовательно проходит через метастабильные состояния. Но при более высоких температурах

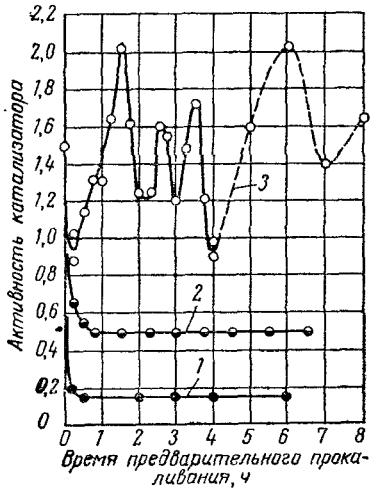


Рис. XIII, 3. Кинетика спекания платиновой черни:
1 — при 450 °С; *2* — при 350 °С; *3* — при 200° С.

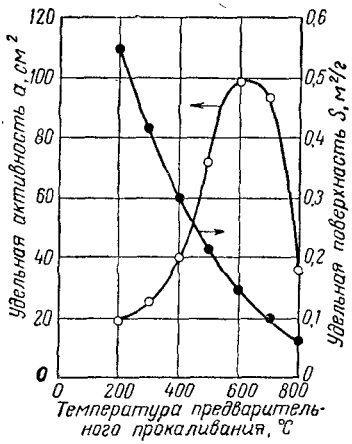


Рис. XIII, 4. Зависимость удельной активности и удельной поверхности серебряного катализатора от температуры предварительного прокаливания.

характер зависимости совершенно однозначен: быстрый спад активности до определенного уровня, соответствующего данной температуре, после чего дальнейшее увеличение времени предварительного прокаливания не изменяет активности катализатора. Очевидно, если здесь и нет подлинного равновесия в строго термодинамическом смысле, то все же поддерживается некоторое стационарное состояние решетки с определенным числом активных центров на ее поверхности, в результате чего и сохраняется постоянный (при данной температуре) уровень активности. Отметим, что в общем средний уровень активности тем выше, чем дальше система от такого стационарного состояния, что качественно согласуется с теорией пресыщения.

Во многих случаях удельная активность, в зависимости от температуры предварительного прокаливания катализатора, имеет максимум. На рис. XIII, 4 показан пример подобной зависимости для серебряных катализаторов разложения муравьиной кислоты. В то время как общая поверхность катализатора в результате термического роста кристаллов закономерно уменьшается с увеличением температуры двухчасового предварительного прогрева, удельная активность имеет отчетливый максимум примерно при 600 °С. Это значит, что с ростом температуры число активных центров на единицу поверхности сначала растет и, только начиная с определенной температуры, убывает. Подобные кривые не-

возможно объяснить, исходя из представления о спекании как о поверхностном «плавлении» активных центров или исходя из эффекта, связанного с уменьшением общей поверхности при повышении температуры. Это явление с позиций термодинамики было рассмотрено О. П. Полтораком, который исходил из следующей модели: активные центры являются «атомной фазой», адсорбированной на поверхности кристалла. При этом оказалось, что для мелкодисперсных кристаллов количество «атомной фазы» на единицу поверхности уменьшается с ростом кристаллов. Таким образом, с изменением температуры протекают два конкурирующих процесса: сначала при повышении температуры обработки катализаторов увеличивается число дефектов, а следовательно, и их поверхностная концентрация; при дальнейшем повышении температуры увеличение числа дефектов и их подвижности приводит к росту кристаллов, а следовательно, к уменьшению поверхностной концентрации дефектов.

Кроме того, теория пресыщения не дает конкретной модели активной поверхности. Однако представление о том, что в конечном счете катализатор тем активней, чем больше его состояние отклоняется от равновесного идеального состояния, может быть полезно экспериментатору, готовящему катализатор.

Каковы бы ни были конкретные взгляды на механизм катализа, обычно признается существование активных центров на поверхности катализатора. Однако имеется и другая точка зрения. Например, Г. К. Боресков считает, что активных центров не существует и каталитическая активность является свойством, присущим всей поверхности твердого тела. Отсюда следует, что активность прямо пропорциональна общей поверхности катализатора и зависит только от его химического состава. Поэтому катализаторы одинакового химического состава должны иметь постоянную удельную активность. Для некоторых металлических катализаторов такая точка зрения подтверждается опытными данными. Однако в целом это представление противоречит огромному экспериментальному материалу по отравлению и спеканию катализаторов (установленной неоднородности поверхности многих активных систем и неравноценности понятий адсорбционной и каталитически активной части поверхности, данным о каталитической активности катализаторов на носителях). Если принять точку зрения Г. К. Борескова, то пришлось бы оставить необъясненным значительное количество экспериментальных фактов, обнаруженных при изучении гетерогенных каталитических процессов.

§ 2. Дефекты кристаллической решетки и модель активной поверхности в теориях гетерогенного катализа

Если рассматривать в качестве гипотетической исходной модели твердого тела идеальный кристалл, находящийся при температуре абсолютного нуля, то все образующие его частицы будут занимать вполне определенные места, образуя правильную кристаллическую решетку. При повышении температуры в результате теплового движения частиц этот порядок нарушается. Некоторые частицы могут покинуть свои места в узлах решетки (образуются вакантные узлы) и занять положение в междуузлиях («дефекты

по Френкелю»). В некоторых случаях частица может покинуть положение в междуузлии и выйти на поверхность; при этом в решетке образуются только вакантные места («дефекты по Шотки»). При данной температуре T число n дефектов данного вида, находящихся в термодинамическом равновесии с кристаллической фазой, будет определяться выражением

$$n = n_0 e^{-U/RT} \qquad \text{(XIII, 9)}$$

где U — энергия образования дефекта данного вида.

Образование дефектов в объеме приведет, естественно, и к образованию дефектов на поверхности, появлению на ней вакантных мест и частиц, расположенных на гранях решетки в местах, не предусмотренных правильным кристаллическим порядком. Поскольку все эти образования находятся в равновесии с решеткой, понижение температуры (достаточно медленное) приведет к уменьшению их числа, и при абсолютном нуле кристалл вернется в исходное состояние с правильным расположением частиц. Обычно такие дефекты называют тепловыми.

Реальный кристалл отличается от идеального тем, что в результате условий его генезиса имеются различные нарушения решетки. К таким нарушениям относится *дислокация*, т. е. различные искажения плоскостей решетки по сравнению с геометрически правильным их расположением в идеальном кристалле. Например, одна из плоскостей может отсутствовать в части объема кристалла, что приведет к искажению межплоскостных расстояний в этой части кристалла (*краевая дислокация*). Могут быть искривлены одна или несколько плоскостей, что при росте кристалла вызывает в некоторых случаях дальнейшее искривление решетки (*винтовая дислокация*). Выход дислокаций на поверхность приведет к образованию неправильных граней и ребер с различными геометрическими нарушениями. Кроме того, при образовании кристалла по различным причинам могут возникнуть нарушения стехиометрического порядка — недостаток или избыток одного из компонентов.

Стехиометрические нарушения, а также инородные примеси неизбежно вызовут местные искажения геометрического порядка в кристалле. Все эти нарушения могут в ряде случаев привести к тому, что кристалл окажется разделенным «трещинами» на отдельные микрокристаллические блоки, в той или другой степени скрепленные друг с другом. Такое блочное строение характерно для многих кристаллических тел, имеющих важное значение в гетерогенном катализе. Таким образом, в реальном кристалле кроме обусловленных термодинамическими причинами тепловых дефектов имеются необратимые нарушения, связанные с историей образования данного образца, так называемые *биографические* дефекты. Поскольку нарушения решетки приводят к энергетической не-

равноценности отдельных элементов кристалла, наличие этих нарушений облегчает образование и дополнительного количества тепловых дефектов, число которых может быть значительно больше, чем в идеальном кристалле. Отклонения от свойств идеального кристалла могут быть обнаружены и экспериментально. Так, сухие кристаллы поваренной соли разрушаются при натяжениях ~ 4 *кГ/см*^{2}, в то время как теоретический расчет дает величину ~ 200 *кГ/см*^{2}. Если же эксперимент проводить с кристаллом, погруженным в насыщенный раствор соли, т. е. в условиях, когда возможно «залечивание» микродефектов, опытная нагрузка приближается к теоретической. Изучение интенсивности отражения от кристалла рентгеновских лучей (Ч. Г. Дарвин) показало, что многие кристаллические тела состоят из совокупности микрокристаллов, повернутых друг к другу под различными углами. При этом было установлено, что для большинства кристаллических тел линейный размер отдельных блоков равен $10^{-6} \div 10^{-5}$ *см*. Такой же результат был получен и при исследовании лауэграмм механически деформируемых кристаллов (А. Ф. Иоффе). Объемная блочная структура, естественно, приводит и к блочному строению поверхности, на что, например, указывают фигуры травления на поверхности кристаллических тел (Андраде).

Все перечисленные явления приводят к тому, что в реальном кристалле число дефектов значительно превышает аналогичную величину для гипотетического идеального кристалла. Разнообразные нарушения поверхности резко увеличивают адсорбционно-активную поверхность, а следовательно, и число адсорбционных и каталитических центров. Поскольку в реальном кристалле нарушения решетки могут быть самыми различными, активные центры могут обладать разным адсорбционным потенциалом, т. е. возникает энергетическая неоднородность поверхности. Поэтому естественно, что в теориях гетерогенного катализа, как правило, в той или другой степени учитывается реальное строение активной поверхности. Рассмотрим три модели.

1. Однородная поверхность — это поверхность, на всех адсорбционных центрах которой адсорбция происходит с одинаковой теплотой адсорбции, и каталитическое превращение идет с одной и той же энергией активации. Опыт показывает, что такие поверхности сравнительно редки и наиболее вероятны для чисто металлических катализаторов. На этой модели основана рассмотренная выше теория кинетики гетерогенных каталитических реакций. На этой же модели могут быть основаны и такие концепции, в которых неоднородность игнорируется, например теория мультиплетов (А. А. Баландин) или представление о постоянстве удельной активности (Г. К. Боресков).

На реальной поверхности, во-первых, находятся центры с различным энергетическим потенциалом, во-вторых, она разделена

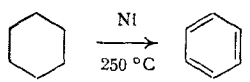
трещинами, различными дислокациями и другими геометрическими нарушениями, превышающими по протяженности междуузельные расстояния. На отдельных образцах, в зависимости от их химической природы или истории получения, может превалировать тот или другой тип неоднородности. Рассмотрим два возможных случая влияния этих двух типов неоднородности на адсорбцию и катализ.

2. Неоднородность поверхности выражена только в энергетической неравноценности активных центров. Тогда реагирующее вещество, попадающее на поверхность, будет распределяться по центрам адсорбции соответственно энергии этих центров и реагировать соответственно энергии активации на этих центрах. На этой модели основана теория адсорбции и катализа на неоднородных поверхностях (С. З. Рогинский, М. И. Темкин и др.).

3. Определяющее значение имеет геометрическая неоднородность и блочная разобщенность поверхности катализатора. Реагирующее вещество, попадая на тот или иной блок поверхности, будет адсорбироваться, и если данный центр является и каталитически активным, реагировать на тех центрах, которые имеются внутри данного блока, независимо от наличия более энергетически «богатых» центров на других участках поверхности. При этом очевидно, что решающим окажется уже не энергетическое распределение, а распределение центров по геометрическим блокам — геометрическая неоднородность маскирует энергетическую неоднородность. К такому типу поверхностей ближе всего поликристаллические тела с развитой поверхностью (алюмогели, силикагели, активные угли и т. п.). Подобная модель принята для объяснения механизма образования адсорбционных катализаторов в теории активных ансамблей (Н. И. Кобозев).

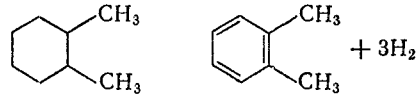
§ 3. Мультиплетная теория катализа

Накопившийся опытный материал дал возможность конкретизировать понятие *активный центр* и сопоставить его строение и состав или со строением молекул, претерпевающих превращение (мультиплетная теория), или с характером протекающего на катализаторе процесса (теория ансамблей). Строение молекулы может в значительной степени определять характер каталитического превращения, например углеводороды с шестичленными циклами довольно легко дегидрируются при сравнительно низкой температуре на металлическом никеле и нанесенном на уголь асбесте или на нанесенных на алюмогель платине и палладии с образованием соответствующих ароматических производных. Например:



циклогексан бензол

Однако оказалось, что дегидрироваться способны только углеводороды с шестичленными циклами, да и то только такие, которые способны давать ароматическое кольцо. Например, из двух изомеров диметилциклогексана дегидрирование возможно для 1,2-замещенного и получается ксилол:



1,2-диметилциклогексан *о*-ксилол

а 1,1-диметилциклогексан не способен дегидрироваться ни на одном из названных катализаторов. В конденсированных ядрах дегидрируются только шестичленные кольца, а полиметиленовые кольца, содержащие больше шести атомов углерода, при каталитическом дегидрировании изомеризуются с образованием шестичленного цикла. Например, при дегидрогенизации циклогептана на платине и палладии сначала образуется метилциклогексан, который дегидрируется до толуола.

Эти факты объясняются строением молекулы вещества, подвергающегося каталитическому превращению. Другая группа фактов свидетельствует о влиянии строения катализатора на катализ. Так, оказалось, что катализаторами дегидрирования являются металлы, обладающие определенным кристаллографическим строением и межатомными расстояниями в решетке.

Сопоставление этих двух групп фактов и их объяснение и послужило первоначальной основой для создания А. А. Баландиным мультиплетной теории, в которой впервые рассматривается состав активного центра гетерогенного катализатора.

Основные положения этой теории, впервые высказанные в 1929 г., следующие:

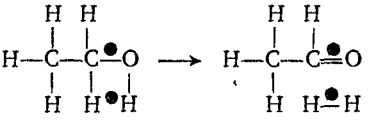
1. Активный центр катализатора представляет собой совокупность определенного числа адсорбционных центров, расположенных на поверхности в геометрическом соответствии со строением молекулы, претерпевающей превращение (*принцип геометрического или структурного соответствия*).

2. При адсорбции реагирующих молекул на активном центре образуется мультиплетный комплекс, в результате чего происходит перераспределение связей, приводящее к образованию продуктов реакции.

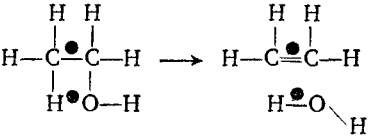
Мультиплетная теория ставит геометрическое расположение адсорбционных центров в активном центре в прямую зависимость от геометрического строения катализируемых молекул. Эту теорию можно было бы назвать теорией *геометрического подобия активного центра* и *реагирующей молекулы*. Для различных реакций число адсорбционных центров (каждый из которых отождествляется с одним атомом металла) в активном центре принимается равным

2, 3, 4, 6 и т. д. Подобные активные центры были названы *дублетами, триплетами, квадруплетами, секстетами,* а в общем случае *мультиплетами.*

Например, дегидрирование этилового спирта согласно теории мультиплетов происходит на дублете, причем к одному атому дублета притягиваются водородные атомы групп CH_2 и OH, а к другому — атом кислорода и углеродный атом группы CH_2. В результате происходит разрыв связей C—H и O—H и возникновение связей H—H и C=O с образованием молекул уксусного альдегида и водорода (атомы дублета на поверхности катализатора изображены черными точками):



Если расстояния между атомами катализатора в дублете будут иными, то возможен другой процесс: водородный атом группы CH_3 и кислородный атом притянутся к одному атому катализатора, а оба углеродных атома — к другому. В итоге продуктами реакции будут этилен и вода:



Другие реакции требуют иных мультиплетностей активных центров. Так, дегидратация диэтилового эфира

$$C_2H_5OC_2H_5 \rightleftarrows 2C_2H_4 + H_2O$$

идет на триплете, а каталитический распад уксусноэтилового эфира

$$2CH_3COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3COCH_3 + C_2H_4 + C_2H_5OH + CO_2$$

— на квадруплете.

Наиболее интересные результаты дает применение принципа геометрического соответствия к дегидрированию циклопарафинов. Типичными дегидрирующими катализаторами являются металлы, кристаллизующиеся в гранецентрированных и гексагональных решетках, так как только на октаэдрических гранях первой и на базопинакоидах второй встречается соответствующее строению шестичленных циклов расположение атомов решетки. Однако катализаторами являются только те металлы, в которых расстояние между центрами атомов в решетке лежит в пределах от $2{,}77 \cdot 10^{-8}$ *см* (Pt) до $2{,}48 \cdot 10^{-8}$ *см* (Ni). Так, каталитически активны

гранецентрированные решетки Pd ($2{,}74 \cdot 10^{-8}$ *см*), Ir ($2{,}70 \cdot 10^{-8}$ *см*), Rh ($2{,}68 \cdot 10^{-8}$ *см*), Cu ($2{,}56 \cdot 10^{-8}$ *см*), а кристаллографически аналогично построенные решетки Th ($3{,}60 \cdot 10^{-8}$ *см*), Pb ($3{,}50 \cdot 10^{-8}$ *см*), Au и Ag ($2{,}88 \cdot 10^{-8}$ *см*) при дегидрировании шестичленных колец каталитически неактивны.

Это объясняется тем, что должно соблюдаться геометрическое соответствие между активным центром и молекулой. Тот факт, что активны металлы с определенными параметрами решетки, показывает, что в мультиплетном комплексе в известных пределах возможна небольшая деформация валентных углов.

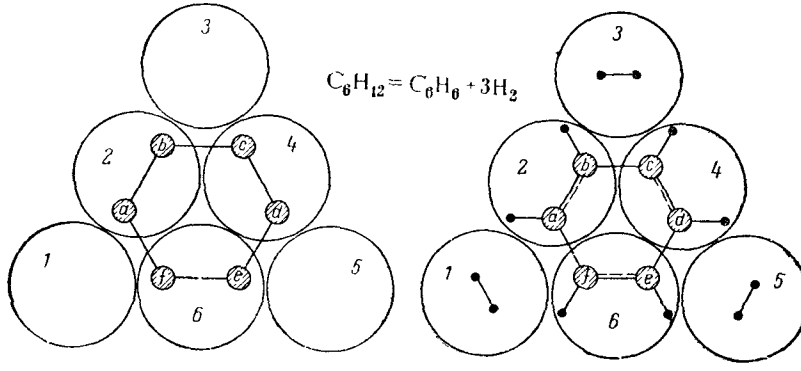


Рис. XIII, 5. Схема дегидрирования циклогексана на платиновом секстете.

Схематическое расположение частиц в мультиплетном комплексе при дегидрировании циклогексана на секстете изображено на рис. XIII, 5 (на чертеже в молекуле циклогексана показаны только связи C—C). Атомы катализатора *1*, *3* и *5* оттягивают водородные атомы от углеродных атомов *f*, *a*, *b*, *c* и *d*, *e* соответственно, и в результате перераспределения связей образуются молекулы водорода. Под воздействием атомов катализатора *2*, *4* и *6* образуются двойные связи между углеродными атомами *a* и *b*, *c* и *d*, *e* и *f*. Конечное состояние — три молекулы водорода и молекула бензола.

Приведенный пример показывает, что мультиплетная теория рассматривает активный центр как определенную часть поверхности нормальной кристаллической решетки. Постулируя различные модели активного центра, например секстетную модель дегидрирования шестичленного кольца, мультиплетная теория дает возможность качественно объяснить эмпирические закономерности, найденные при изучении каталитического превращения многих органических веществ.

В ряде последующих работ были найдены и отступления от простой схемы геометрического соответствия мультиплетной тео-

рии. Так, оказалось, что активный центр дегидрирования циклогексана на Cr_2O_3 состоит из двух, а не шести атомов, в связи с чем пришлось сделать предположение о том, что на дублете происходит последовательное вращение адсорбировавшейся ребром циклической молекулы *. На том же катализаторе Cr_2O_3 при определенных условиях могут быть дегидрированы и пятичленные циклы.

Эти аномалии показывают, что истинный механизм катализа сложней и многообразней простой схемы мультиплетной теории. Однако это не снижает значения теории, так как в ней впервые обсуждались структура и состав активного центра гетерогенного катализатора.

Вторым исходным положением мультиплетной теории является принцип энергетического соответствия (А. А. Баландин, 1935), согласно которому энергия активации гетерогенной реакции является сложной величиной, в первом приближении состоящей из двух слагаемых, одно из которых зависит только от энергии связи между составными частями реагирующих молекул, а другое — от энергии взаимодействия между катализатором и составными частями мультиплетного комплекса. Из принципа энергетического соответствия вытекает также вопрос о зависимости активности катализатора от его сродства к реагирующим частям системы. Согласно этому принципу гетерогенная каталитическая реакция может быть представлена следующей схемой:

Исходные вещества + Катализатор ⟶ Мультиплетный комплекс ⟶
⟶ Катализатор + Продукты реакции

Для осуществления первой стадии (образования мультиплетного комплекса) реагирующие молекулы должны получить энергию, необходимую для разрыва связей; при этом выделяется энергия образования мультиплетного комплекса. Разность этих энергий и есть (в первом приближении) энергия активации, которая, очевидно, уменьшается с увеличением сродства катализатора к субстрату. Для осуществления второй стадии (распада мультиплетного комплекса с образованием продуктов реакции) мультиплетному комплексу должна быть сообщена энергия, необходимая для разрыва связей в нем; в результате выделяется энергия образования конечных продуктов. Разность этих энергий определяет скорость второй стадии. Таким образом, безграничное увеличение сродства катализатора к субстрату не приведет к безграничному ускорению каталитического процесса. До определенного предела (пока скорость процесса определяется первой стадией) энергия активации будет уменьшаться и активность катализатора будет увеличиваться. Однако при дальнейшем увеличении энергии связи

* С термодинамической точки зрения это предположение трудно обосновать, поскольку адсорбционное сродство двойной связи к катализатору в общем случае больше адсорбционного сродства простой связи.

в мультиплетном комплексе скорость процесса начинает определяться второй стадией, а энергия активации (второй стадии) начинает возрастать. Поэтому дальнейшее увеличение сродства в мультиплетном комплексе будет тормозить процесс.

§ 4.* Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях

Теория кинетики гетерогенных процессов основана на применении уравнения адсорбции Лэнгмюра, которое выведено в предположении, что поверхность однородна и между адсорбированными молекулами нет взаимодействия. Первое из этих предположений равносильно тому, что на всех адсорбционных центрах поверхности теплота адсорбции Q имеет одно и то же постоянное значение. Для каталитически однородных поверхностей дополнительно должно соблюдаться постоянство энергии активации для всех активных центров катализатора. Если эти условия не соблюдаются и теплота адсорбции изменяется для различных центров в широких пределах от $Q_{мин}$ до $Q_{макс}$ (или энергия активации от $E_{мин}$ до $E_{макс}$), поверхность называется неоднородной, и, очевидно, для описания протекающих на ней процессов необходимо ввести определенные поправки в выражения, выведенные для однородных поверхностей.

Рассмотрим прежде всего адсорбцию на неоднородной поверхности. Как уже было сказано, в уравнении Лэнгмюра

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

коэффициент K является константой равновесия между газовой фазой и поверхностью и может быть выражен через термодинамические параметры адсорбции:

$$K = \frac{\theta}{p(1-\theta)} = e^{\Delta S_{адс}/R} e^{-\Delta H_{адс}/RT} = K_0 e^{Q/RT} \qquad \text{(XIII, 10)}$$

где $Q = -\Delta H_{адс}$ — теплота адсорбции; K_0 — коэффициент, связанный с энтропией адсорбции $\Delta S_{адс}$.

Предположим, что для участков с одинаковой теплотой адсорбции выполняется уравнение Лэнгмюра с данным значением Q_i:

$$\theta = \frac{K_0 e^{Q_i/RT} p}{1 + K_0 e^{Q_i/RT} p} \qquad \text{(XIII, 11)}$$

Чтобы получить уравнение для всей поверхности, необходимо знать функцию распределения $f(Q)$ адсорбционных центров по величине Q, дающую при некотором значении теплоты адсорбции Q долю центров, теплоты адсорбции на которых лежат в пределах от Q до $Q + dQ$. По определению $f(Q)$ должна быть нормирована, т. е. интеграл, взятый по всей поверхности, должен быть равен единице:

$$\int_{(S)} f(Q)\, dQ = 1 \qquad \text{(XIII, 12)}$$

Тогда для всей поверхности доля заполненных участков при данном p будет равна

$$\theta = \frac{\int\limits_{Q_{мин}}^{Q_{макс}} \theta f(Q)\,dQ}{\int\limits_{Q_{мин}}^{Q_{макс}} f(Q)\,dQ} = \int\limits_{Q_{мин}}^{Q_{макс}} \theta f(Q)\,dQ = \int\limits_{Q_{мин}}^{Q_{макс}} \frac{K_0 e^{Q/RT} p}{1 + K_0 e^{Q/RT} p} \cdot f(Q)\,dQ \quad \text{(XIII, 13)}$$

При $T = \text{const}$ уравнение (XIII, 13) является изотермой, а при $p = \text{const}$ — изобарой адсорбции на широко неоднородной поверхности. Для решения этого уравнения необходимо знать аналитический вид функции $f(Q)$. Рассмотрим простой пример, когда $f(Q)$ равна постоянной величине, т. е. число адсорбционных центров равномерно распределено по всем значениям Q:

$$f(Q) = A \quad \text{(XIII, 14)}$$

где A — постоянная.

Тогда изотерма будет иметь вид

$$\theta = AK_0 pRT \int\limits_{Q_{мин}}^{Q_{макс}} \frac{e^{Q/RT}}{1 + K_0 p e^{Q/RT}}\, d\left(\frac{Q}{RT}\right) =$$

$$= ART \ln \frac{1 + K_0 e^{Q_{макс}/RT} p}{1 + K_0 e^{Q_{мин}/RT} p} = ART \ln \frac{1 + K_{макс} p}{1 + K_{мин} p} \quad \text{(XIII, 15)}$$

Первые порции будут адсорбироваться на центрах с наибольшей теплотой адсорбции, и только по мере их заполнения адсорбция будет происходить на участках со все меньшей теплотой адсорбции. Поэтому при средней заполненности поверхности адсорбированным веществом выполняются неравенства $K_{макс} p \gg 1$ и $K_{мин} p \ll 1$, откуда получаем приближенную форму уравнения

$$\theta = ART \ln K_{макс} p \quad \text{(XIII, 16)}$$

Таким образом, равномерному распределению соответствует логарифмическая изотерма, экспериментально полученная А. Н. Фрумкиным и А. И. Шлыгиным и теоретически впервые выведенная М. И. Темкиным.

При некоторых аналитических видах зависимости $f(Q)$ интеграл (XIII, 13) или не берется в конечном виде в элементарных функциях, или получаемые выражения громоздки и неудобны для практического применения. Поэтому в теории процессов на неоднородных поверхностях важную роль играют методы приближенного решения уравнений типа (XIII, 13). Остановимся на методе приближения, развитом в исследованиях С. З. Рогинского.

Построим график зависимости θ от Q (рис. XIII, 6). Поскольку

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial Q^2} = \frac{K_0 p e^{Q/RT}}{(RT)^2 (1 + K_0 p e^{Q/RT})^3} (1 - K_0 p e^{-Q/RT}) \quad \text{(XIII, 17)}$$

абсцисса точки перегиба кривой $\theta - Q$ равна

$$Q_n = -RT \ln K_0 p \quad \text{(XIII, 18)}$$

а ордината

$$\theta_n = 0{,}5 \quad \text{(XIII, 19)}$$

Предполагается, что при достаточно широкой неоднородности можно пренебречь разностью площадей *1* и *2* на рис. XIII, 6, т. е. что площадь, ограниченная кривой $\theta - Q$, приблизительно равна площади, ограниченной ординатой от точки перегиба и прямой $\theta = 1$.

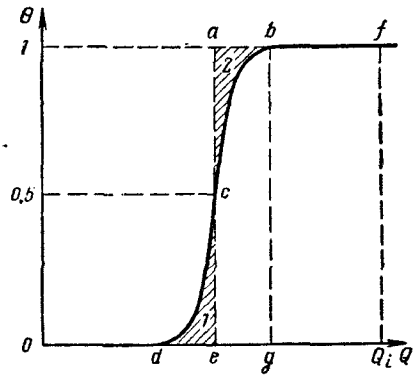


Рис. XIII, 6. График зависимости θ от Q.

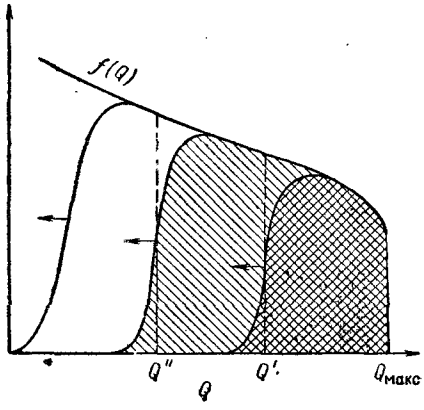


Рис. XIII, 7. Графическое представление процесса адсорбции.

На рис. XIII, 7 показан процесс адсорбции в координатах $f(Q)$, Q. При некотором значении p заполнены центры с теплотой адсорбции от $Q_{макс}$ до Q', а доля заполненной поверхности изображается дважды заштрихованной площадью. При увеличении давления заполнение растет, захватывая участки с меньшим Q. Доля заполненной поверхности всегда выражается площадью, ограниченной кривыми θ и $f(Q)$, однако сделанное приближение позволяет заменить величину θ ординатой точки перегиба, а интеграл (XIII, 15) — более простым выражением

$$\theta \approx \int_{Q_n=-RT \ln K_0 p}^{Q_{макс}} f(Q)\, dQ \qquad \text{(XIII, 20)}$$

Используя изложенный метод, выведем изотерму для экспоненциального распределения

$$f(Q) = \alpha e^{-mQ} \qquad \text{(XIII, 21)}$$

где α и m — постоянные.

Тогда

$$\theta = \alpha \int_{Q}^{Q_{макс}} e^{-mQ}\, dQ = \frac{\alpha}{m}\left[e^{-mQ} - e^{-mQ_{макс}}\right] \qquad \text{(XIII, 22)}$$

Поскольку $Q = -RT \ln K_0 p$, а $Q_{макс} = -RT \ln K_0 p_{мин}$, это выражение приобретает вид

$$\theta = \frac{\alpha}{m}\left[\exp\left(mRT \ln K_0 p\right) - \exp\left(mRT \ln K_0 p_{мин}\right)\right] =$$

$$= \frac{\alpha}{m}\left[(K_0 p)^{mRT} - (K_0 p_{мин})^{mRT}\right] \qquad \text{(XIII, 23)}$$

При $p_{мин} \ll p$ (т. е. при $Q_{макс} \gg Q$) это уравнение может быть упрощено и представлено в форме, соответствующей изотерме Фрейндлиха:

$$\theta \approx ap^{1/n} \qquad \text{(XIII, 24)}$$

где

$$a = \frac{a}{m}(K_0)^{mRT}$$

а

$$\frac{1}{n} = mRT$$

При помощи этого метода можно вывести изотермы и изобары и для других видов зависимости $f(Q)$. Кроме того, оказывается возможным решить обратную задачу — по известному из опыта аналитическому виду изотермы найти функцию распределения.

Аналогичным образом можно рассмотреть каталитические процессы, протекающие на поверхности, неоднородной по энергиям активации. Соответственно необходимо знать функцию распределения для активных центров по энергии активации реакции $f(E)$. На рис. XIII, 8 показана функция распределения $f(E)$. Иногда нагляднее функцию распределения выражать через так же зависящую от энергии активации константу скорости каталитического процесса $k(E)$:

$$k(E) = k_0 e^{-E/RT} \qquad \text{(XIII, 25)}$$

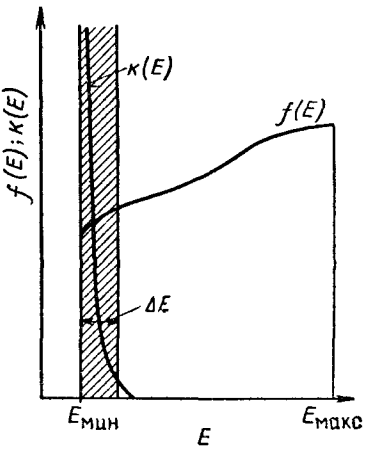


Рис. XIII, 8. Функция распределения для поверхности, неоднородной по энергии активации.

На рис. XIII, 8 приведен и такой график. Поскольку $k(E)$ имеет наибольшее значение при $E_{мин}$ и экспоненциально спадает с увеличением E, процесс фактически идет на небольшой доле активных центров, обладающих наименьшими энергиями активации (разумеется, если во время реакции не происходит изменения поверхности, например самоотравления активных центров продуктами реакции). На графике появляется определенный участок шириной ΔE, примыкающий к краю распределения с наименьшими значениями E, который С. З. Рогинский назвал *контролирующей полосой*. Этот участок и определяет ход всего процесса, идущего на самых активных центрах. Если выводить каким-либо способом наиболее активные центры из строя, например отравлять их контактным ядом, контролирующая полоса будет сдвигаться вправо и процесс на том же катализаторе пойдет с большой энергией активации.

§ 5. Катализаторы на носителях. Адсорбционные катализаторы

В сплошном металлическом катализаторе активной является только поверхность, на долю которой приходится незначительная часть всех молекул вещества. Уже давно применяются катализаторы на носителях, т. е. такие катализаторы, у которых активное вещество (обычно каталитически действующий металл) нанесено на поверхность какого-либо самого по себе каталитически неактив-

ного твердого тела с достаточно развитой поверхностью. В качестве носителей обычно применяют пористые тела — силикагель, активный уголь, алюмогель, асбест, пемзу и др.

Наиболее типичным способом приготовления таких катализаторов является нанесение на поверхность носителя какого-либо соединения каталитически активного металла, с последующим его восстановлением или термическим разложением. Этим достигается резкое увеличение удельной активности металла и экономия его, что особенно важно, когда катализаторами являются такие дорогие металлы, как платина, палладий, осмий, иридий и др. Носитель не только способен в небольших пределах изменять активность катализатора; он является одновременно промотором, а иногда влияет и на избирательность нанесенных катализаторов (М. Е. Ададуров) и термическую стойкость их.

Устойчивость катализатора на носителе по отношению к действию ядов, как правило, также резко повышается по сравнению с устойчивостью массивных и порошкообразных металлических катализаторов. Например, спад активности платиновой черни (при разложении перекиси водорода) наблюдается уже при прокаливании ее до 300—350 °С. Платина же, нанесенная на силикагель, почти не изменяет своей активности при прокаливании до 700 и даже до 900 °С. Препятствуя «спеканию», носитель продлевает срок службы катализатора и увеличивает интервал температур, при которых этот катализатор достаточно активен. Благодаря этому оказывается возможным во многих случаях повышать температуру реакции, ускоряя ее и повышая выход полезных продуктов. Столь же показательно отношение нанесенных катализаторов и к действию ядов. Например, кристаллический палладий при адсорбции $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ *г-атом* яда (ионов ртути) на 1 *г-атом* палладия теряет 86,9% своей каталитической активности. Палладий, адсорбированный на угле, при том же соотношении яда и активного металла теряет только 17% первоначальной активности. Аналогичные соотношения наблюдаются и для других катализаторов.

Эти эффекты можно объяснить, исходя из блочного строения поверхности носителя. Дефекты поверхности ограничивают поверхностную подвижность нанесенных атомов, которые локализуются в поверхностных блоках — *областях свободной миграции* (Н. И. Кобозев). В результате при повышении температуры на поверхности носителя образуются геометрические и энергетические барьеры, препятствующие тепловому движению по поверхности и не позволяющие активному компоненту «спечься» в неактивный или малоактивный агрегат атомов, как это произошло бы на идеальной кристаллической поверхности. Молекулы яда адсорбируются не только на активных центрах катализатора, но и на адсорбционных центрах носителя. Кроме того, значительная доля их локализуется

в областях миграции, по тем или иным причинам лишенных активных центров.

Важной характеристикой катализатора на носителе является концентрация атомов катализатора на поверхности носителя, т. е. число атомов на единицу поверхности носителя. Наиболее удобно эту концентрацию выражать через степень заполнения α, определяемую соотношением

$$\alpha = \frac{\sigma_{Me} N}{S} \qquad \text{(XIII, 26)}$$

где S — поверхность 1 $г$ носителя (удельная поверхность); σ_{Me} — поверхность, занимаемая атомом катализатора; N — число атомов катализатора, нанесенных на 1 $г$ носителя.

Таким образом, степень заполнения — это доля поверхности, занятая атомами катализатора.

Катализаторы на носителе имеют не только чисто практическое значение. Приготовляя сильно разведенные, так называемые адсорбционные катализаторы, можно получать активные образцы, для которых степень заполнения носителя активным веществом равна $10^{-2} \div 10^{-4}$ моноатомного слоя. Благодаря блочному строению поверхности поверхностная подвижность в таких образцах полностью ограничена областями миграции, и практически все нанесенное вещество находится в адсорбированном докристаллическом состоянии. В этой связи возникает задача определить, каково будет, при заданном общем количестве нанесенных атомов N, распределение их по областям миграции, т. е. какое число областей миграции будет заполнено тем или другим количеством атомов катализатора.

Рассмотрим, какой вид будет иметь распределение атомов катализатора на поверхности носителя, построенного из совокупности мелких кристаллических блоков. При этом предположим (для упрощения рассуждений), что наносимые атомы не взаимодействуют между собой. Очевидно, этим самым вводится ограничение на концентрацию слоя, которая должна быть минимум в 10—100 раз меньше концентрации моноатомного слоя. Кроме того, примем усредненную величину площади области миграции Δ, откуда

$$Z_0 = \frac{S}{\Delta} \qquad \text{(XIII, 27)}$$

где Z_0 — число областей миграции на поверхности 1 $г$ носителя.

Исходя из равновероятности попадания наносимых частиц в ту или иную область миграции, найдем вероятность образования n-атомного ансамбля атомов катализатора в одной области. Если на поверхность 1 $г$ носителя нанесено N атомов катализатора, то

в среднем на одну область приходится

$$\nu = \frac{N}{Z_0} \qquad \text{(XIII, 28)}$$

атомов. Вероятность попадания одного атома из их общего числа N в данную область миграции равна (при учете, что их поверхности и доступность приняты одинаковыми) $1/Z_0$, а вероятность попадания n атомов $(1/Z_0)^n$.

Однако следует учитывать, что остальные $N - n$ атомов попадают в любую из $Z_0 - 1$ областей, кроме выбранной. Тогда вероятность образования n-атомного ансамбля атомов катализатора W_0 будет

$$W_0 = \left(\frac{1}{Z_0}\right)^n \left(\frac{Z_0 - 1}{Z_0}\right)^{N-n} \qquad \text{(XIII, 29)}$$

Поскольку все атомы могут быть переставлены местами без изменения искомого распределения, для получения полной вероятности W образования n-атомного ансамбля в одной области миграции выражение (XIII, 29) необходимо умножить на число сочетаний из N по n:

$$W = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\left(\frac{1}{Z_0}\right)^n \left(1 - \frac{1}{Z_0}\right)^{N-n} = \\ = \frac{N!}{n!\,(N-n)!}\left(\frac{\nu}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\nu}{N}\right)^{N-n} \qquad \text{(XIII, 30)}$$

$N \gg n$, поэтому оправдан предельный переход:

$$W_n = \lim_{N\to\infty} W = \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu} = \frac{(N/Z_0)^n}{n!} e^{-N/Z_0} \qquad \text{(XIII, 31)}$$

Таким образом, исходя из принятой модели, получим распределение атомов катализатора, описываемое законом Пуассона, который находит применение во многих областях физики, например в теории флуктуаций.

Уравнение (XIII, 31) показывает, что каждому N соответствует определенное число ансамблей того или иного состава. На рис. XIII, 9 показан ход кривых $W_n = f(N/Z_0)$. Как видно, каждая кривая имеет максимум при $n = \nu = N/Z_0$.

Поскольку для адсорбционных катализаторов известно абсолютное число атомов катализатора на поверхности, можно ввести абсолютное значение каталитической активности, позволяющее сопоставлять производительность различных катализаторов (см.

гл. XII). Определим общую каталитическую активность A как число молекул субстрата, реагирующих в 1 *сек* на всех атомах

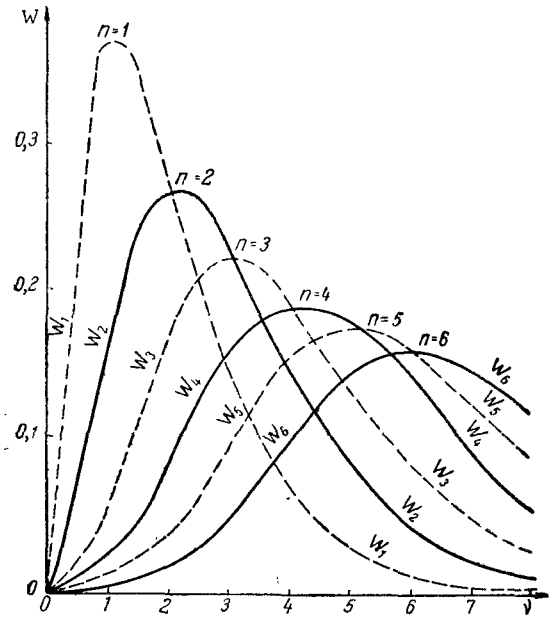


Рис. XIII, 9. Зависимость вероятности W образования атомных ансамблей от среднего числа атомов $\nu = N/Z_0$ в области миграции.

катализатора, находящихся на поверхности 1 *г* образца, т. е.

$$\dim\{A\} = \textit{молекул}/(\textit{сек} \cdot \textit{г}) \qquad \text{(XIII, 32)}$$

Соответственно удельная активность $a = A/N$ — это число молекул, реагирующих в 1 *сек* на одном атоме катализатора:

$$\dim\{a\} = \textit{молекул}/(\textit{сек} \cdot \textit{атом}) \qquad \text{(XIII, 33)}$$

§ 6. Теория активных ансамблей

Если каталитически активны любые комбинации атомов катализатора, попавшие на поверхность носителя и закрепившиеся на ней, то, очевидно, общая каталитическая активность A должна быть прямо пропорциональна числу нанесенных атомов N (по крайней мере до тех пор, пока с увеличением N часть атомов катализатора не начнет теряться в результате частичной кристаллизации), а удельная активность $a = A/N$ должна оставаться постоянной.

Если же каталитически активны только определенные сочетания атомов, например n-атомные ансамбли, каталитическая активность будет пропорциональна W_n и будет иметь максимум в зависимости от значения N.

Выбор между этими двумя предположениями может быть сделан лишь на основании опыта. Изучению зависимости каталитической активности от концентрации катализатора на поверхности носителя было посвящено большое число исследований, которые показали, что в большинстве случаев кривые $A = f(N)$ имеют максимум, а кривые $a = f(N)$ или также имеют максимум, соответствующий меньшему количеству металла на носителе, или экспоненциально спадают с увеличением значения N. Таким образом, опыт подтвердил избирательность состава центра для того или иного процесса. Отсюда возникает задача: основываясь на законе распределения атомов катализатора по блочной поверхности носителя [уравнение (XIII, 31)], дать способ, позволяющий определять состав активного центра для того или иного процесса.

Эта задача была решена Н. И. Кобозевым в 1939 г. в созданной им теории активных ансамблей, основное исходное положение которой заключается в следующем: носителем каталитической активности является находящаяся на поверхности атомная (докристаллическая) фаза катализатора, относительно которой поверхность носителя (или кристаллическая фаза самого катализатора) выполняет функцию инертной подкладки. Для каждого данного процесса активным центром является ансамбль из определенного числа n атомов катализатора.

Если на поверхность 1 $г$ носителя попало N атомов катализатора, то при Z_0 областей миграции число n-атомных ансамблей Z_n, с учетом формулы (XIII, 31), будет равно

$$Z_n = Z_0 W_n = Z_0 \frac{\left(\frac{N}{Z_0}\right)^n}{n!} e^{-N/Z_0} \qquad \text{(XIII, 34)}$$

Обозначив через r_n активность одного n-атомного ансамбля, легко найдем выражение для общей A_n и удельной a_n каталитических активностей n-атомного ансамбля:

$$A_n = r_n Z_n = r_n Z_0 \frac{1}{n!}\left(\frac{N}{Z_0}\right)^n e^{-N/Z_0} \qquad \text{(XIII, 35)}$$

$$a_n = \frac{A_n}{N} = r_n \frac{1}{n!}\left(\frac{N}{Z_0}\right)^{n-1} e^{-N/Z_0} \qquad \text{(XIII, 36)}$$

Оба эти выражения дают максимум по N. Действительно

$$\frac{\partial A_n}{\partial N} = r_n \left(\frac{N}{Z_0}\right)^{n-1} \frac{1}{n!} e^{-N/Z_0}\left(n - \frac{N}{Z_0}\right) \qquad \text{(XIII, 37)}$$

откуда

$$n = \frac{N^A_{\text{макс}}}{Z_0} \qquad \text{(XIII, 38)}$$

$$\frac{\partial a_n}{\partial N} = r_n \frac{1}{n} \frac{N^{n-2}}{Z^{n-1}} e^{-N/Z_0}\left(n - 1 - \frac{N}{Z_0}\right) \qquad \text{(XIII, 39)}$$

$$n - 1 - \frac{N^a_{\text{макс}}}{Z_0} \qquad \text{(XIII, 40)}$$

Решив систему двух уравнений (XIII, 38) и (XIII, 40) с двумя неизвестными n и Z_0, получим условия, позволяющие из опытных данных определять число n атомов в активном центре и число Z_0 областей миграции на поверхности носителя:

$$n = \frac{N^A_{\text{макс}}}{N^A_{\text{макс}} - N^a_{\text{макс}}} \qquad \text{(XIII, 41)}$$

и

$$Z_0 = N^A_{\text{макс}} - N^a_{\text{макс}} \qquad \text{(XIII, 42)}$$

Таким образом, определив из опыта положение максимумов на кривых общей и удельной активности ($N^A_{\text{макс}}$ и $N^a_{\text{макс}}$), легко определить n и Z, а затем по уравнению (XIII, 38) или (XIII, 36) рассчитать и r_n.

Следует отметить, что в уравнениях (XIII, 38) и (XIII, 39), а следовательно, и в (XIII, 41) и (XIII, 42) вместо величины N можно пользоваться любой пропорциональной ей величиной. Например, если известна поверхность носителя S, можно пользоваться степенью заполнения α этой поверхности атомами катализатора. Тогда, исходя из уравнений (XIII, 26) и (XIII, 27), получим

$$\frac{N}{Z_0} = \frac{\Delta}{\sigma}\alpha = p\alpha \qquad \text{(XIII, 43)}$$

где

$$P = \frac{\Delta}{\sigma} \qquad \text{(XIII, 44)}$$

Это величина площади миграции, выраженная через число атомов катализатора. Подставив выражения (XIII, 43) и (XIII, 27) в уравнение (XIII, 35) и выражение (XIII, 43) в (XIII, 36), получим

$$A_n = r_n \frac{S}{\Delta} \frac{(p\alpha)^n}{n!} e^{-p\alpha} \qquad \text{(XIII, 45)}$$

и

$$a_n = \frac{A_n}{N} = r_n \frac{S}{\Delta} \frac{(p\alpha)^{n-1}}{n!} e^{-p\alpha} \qquad \text{(XIII, 46)}$$

где удельная активность a_n отнесена к моноатомному слою катализатора на поверхности носителя. Для определения параметров n

и p согласно уравнениям (XIII, 41) и (XIII, 42), имеем

$$n = \frac{\alpha^A_{\text{макс}}}{\alpha^A_{\text{макс}} - \alpha^a_{\text{макс}}} \qquad \text{(XIII, 47)}$$

и

$$p = \frac{1}{\alpha^A_{\text{макс}} - \alpha^a_{\text{макс}}} \qquad \text{(XIII, 48)}$$

Если $n = 1$, то уравнение (XIII, 36) примет вид

$$a_1 = r_1 e^{-N/Z_0} \qquad \text{(XIII, 49)}$$

т. е. если экспериментальная кривая удельной активности не имеет максимума и экспоненциально спадает с повышением концентрации катализатора, то активным центром является одноатомный ансамбль.

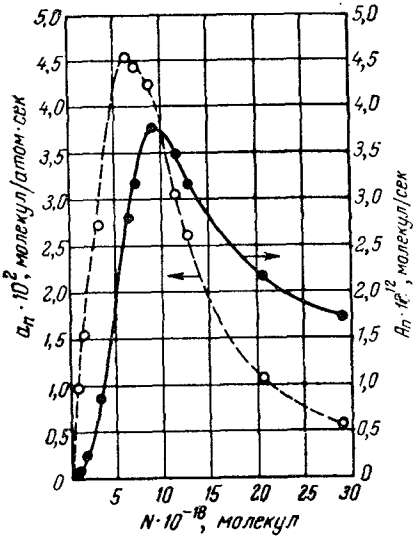


Рис. XIII, 10. Зависимость активности от концентрации катализатора на носителе.

Рассмотрим пример расчета по опытным данным. На рис. XIII, 10 приведены кривые общей и удельной активности, полученные при синтезе аммиака на железе, нанесенном на алюмогель:

$$3H_2 + N_2 \xrightarrow{Fe/Al_2O_3} 2NH_3$$

Из опытных данных $N^A_{\text{макс}} = 8{,}8 \times 10^{18}$ и $N^a_{\text{макс}} = 6{,}1 \cdot 10^{18}$, откуда

$$n = \frac{8{,}8}{8{,}8 - 6{,}1} = \frac{8{,}8}{2{,}7} = 3{,}25 \approx 3$$

Следовательно, синтез аммиака протекает на трехатомных ансамблях железа $[Fe]_3$.

Число областей миграции равно

$$Z_0 = (8{,}8 - 6{,}1) \cdot 10^{18} = 2{,}7 \cdot 10^{18}$$

Для расчета абсолютной активности r_n одного n-атомного центра удобно пользоваться логарифмической формой уравнения (XIII, 35):

$$\lg \frac{A_n}{N^n} = \lg \left(r_n Z_0^{1-n} \frac{1}{n!} \right) - \frac{N}{2{,}3 Z_0} \qquad \text{(XIII, 50)}$$

Если величина n определена правильно, то опытные точки в координатах уравнения (XIII, 51) ($\lg A_n/N^n, N$) должны ложиться на прямую, тангенс угла наклона которой позволяет уточнить зна-

чения Z_0, а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, дает возможность рассчитать r_n.

Из тангенса угла наклона опытной прямой имеем

$$\frac{1}{2{,}3Z_0} = \frac{1{,}96}{14 \cdot 10^{18}} \text{ или } Z_0 = \frac{14 \cdot 10^{18}}{2{,}3 \cdot 1{,}96} = 3{,}1 \cdot 10^{18}$$

Из отрезка, отсекаемого на оси абсцисс, получаем

$$\lg\left(r_n Z_0^{1-n} \frac{1}{n!}\right) = \overline{39{,}960}$$

или

$$r_n (3 \cdot 10^{18})^{-2} \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3} = 9{,}12 \cdot 10^{-39}$$

откуда

$$r_n = 9 \cdot 6 \cdot 9{,}12 \cdot 10^{36} \cdot 10^{-39} = 0{,}49 \text{ } молекул/(ансамбль \cdot сек)$$

Таким образом, теория активных ансамблей дает возможность, исходя из опытной зависимости активности от концентрации катализатора на поверхности носителя, определять число n атомов в активном центре, число Z_n областей миграции и абсолютную производительность r_n активного центра для данного процесса. Этим способом было изучено большое число различных процессов, протекающих на адсорбционных катализаторах. Данные для некоторых из них приведены в табл. XIII, 1.

Кроме простых случаев, подобных разобранному выше, были обнаружены кривые активности с несколькими максимумами в зависимости от состава. Этому, более сложному случаю отвечают активные центры разных составов для одного и того же процесса. Поскольку в соответствии с законом распределения атомов катализатора по поверхности носителя [уравнение (XIII, 31)] максимуму активности соответствует образование максимального количества ансамблей того или иного состава, нанося зависимость полученной на опыте активности от среднего числа атомов катализатора в области миграции $\nu = N/Z_0 = p\alpha$, можно определить состав сложных центров и в этом случае. Число областей миграции при этом следует определять или по данным для наиболее простого процесса, проведенного на том же катализаторе, или из логарифмического уравнения (XIII, 54), применив его к отдельным максимумам полиэкстремальной кривой.

На рис. XIII, 11 показан пример подобной зависимости. На одном и том же катализаторе (платина), нанесенном на силикагель, было проведено три процесса:

разложение перекиси водорода

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

гидрирование циклогексена

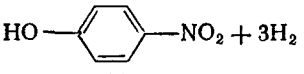
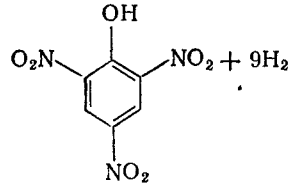
$$C_6H_{10} + H_2 = C_6H_{12}$$

гидрирование бензальанилина

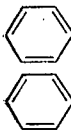
$$C_6H_5CH{=}NC_6H_5 + H_2 = C_6H_5CH_2NHC_6H_5$$

Первый максимум общей активности при разложении перекиси водорода дает возможность определить Z_0, поскольку кривая удельной активности в этой

Таблица XIII, 1. **Состав активных центров различных процессов, определнемых методом теорин актнвных ансамблей**

Процесс	Катализатор	Носитель	Активный центр	r_n, *молекул/(ансамбль·сек)*
		Окислительные процессы		
$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$	Pt, Pd	Алюмогель Силикагель	$[Pt]_1$, $[Pd]_1$	0,85
$4NH_3 + 5O_2 \rightleftarrows 6H_2O + 4NO$	Pt	Алюмогель Силикагель	$[Pt]_1$	—
$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$	Pt	Алюмогель Уголь	$[Pt]_1$	0,54
		Восстановительные процессы		
	Pt	Уголь	$[Pt]_1$ и $[Pt]_5$	—
	Pt	Уголь	$[Pt]_1$ и $[Pt]_5$	—
$CH_3COCH_3 + H_2$	Ni	Окись магния	$[Ni]_1$	—
		Гидрирование непредельных соединений		
$C_2C_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$	Pt	Силикагель	$[Pt]_2$	5,3 (100 °C) 13,5 (150 °C)
$C_2H_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$	Pt	Алюмогель	$[Pt]_2$	17,5 (100 °C) 22,2 (150 °C)
$C_7H_{14} + H_2 \rightleftarrows C_7H_{16}$	Pt	Силикагель	$[Pt]_2$ $[Pt]_6$	0,75 5,48
 $+ H_2$	Pt	Силикагель	$[Pt]_2$ $[Pt]_6$	0,59 1,81
 $+ 2H_2$	Pt	Силикагель	$[Pt]_2$ $[Pt]_6$	0,53 3,44
 $+ 3H_2$	Pd	Силикагель	$[Pd]_2$	—

Продолжение

Процесс	Катализатор	Носитель	Активный центр	$r_{n'}$ молекул/(ансамбль·сек)
	Ni	Окись магния	$[Ni]_2$	—
	Pt	Силикагель	$[Pt]_2$ $[Pt]_6$	1,95 1,18
Разложение H_2O_2, *синтез* NH_3				
$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$	Pt	Силикагель	$[Pt]_1$ $[Pt]_3$	2,1
		Уголь	$[Pt]_5$	21,5
$3H_2 + N_2 = 2NH_3$	Fe	Уголь	$[Fe]_3$	49,5
		Алюмогель		0,49

области экспоненциально спадает, указывая на одноатомный ансамбль платины как на первую активную структуру. Построив зависимость $A_n = f(N/Z_0)$, получим, что для разложения перекиси активны ансамбли платины нечетного состава $[Pt]_1$, $[Pt]_3$, $[Pt]_5$, а для обоих случаев гидрирования — двухатомный $[Pt]_2$ и шестиатомный $[Pt]_6$ ансамбли.

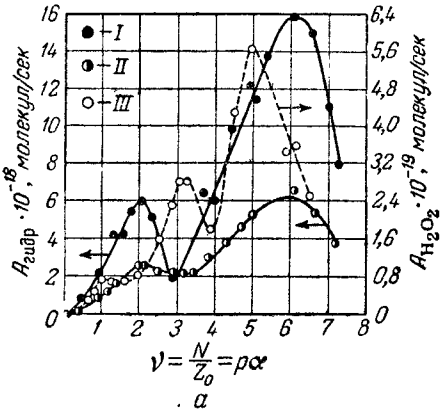


Рис. XIII 11. Зависимость активности от концентрации платины на поверхности силикагеля при разложении перекиси водорода и гидрировании C=C (циклогексен) и C=N (бензальаиилин) связей:

$$а - A = f\left(\nu = \frac{N}{Z_0} = p\alpha\right); \quad б - \lg \frac{A}{N^n} = f(N);$$

1 — гидрирование C_6H_{10} ($n=2$; $C=21$); *2* — разложение H_2O_2 ($n=3$; $C=40$); *3* — гидрирование $C_{13}H_{11}N$ ($n=6$; $C=102$); *4* — гидрирование C_6H_{10} ($n=6$; $C=102$). I — гидрирование C_6H_{10}; II — гидрирование $C_{13}H_{11}N$; III — разложение H_2O_2.

Корректность этих выводов проверяем на логарифмической диаграмме; линейная зависимость получается и для трехатомного центра при разложении перекиси водорода, и для двухатомного — при гидрировании циклогексана, и для шестиатомного — при гидрировании циклогексена и бензальанилина, а практическая параллельность прямых, дающая совпадающие между собой значения Z_0, указывает на правильность расчета этой величины из первого максимума активности для разложения перекиси водорода. Существуют и другие методы расчета состава сложных активных центров по положению максимумов полиэкстремальных кривых активности.

В табл. XIII, 1 приведены некоторые данные, полученные при изучении состава активных центров адсорбционных катализаторов методом теории активных ансамблей. В качестве катализаторов применялись платина, палладий, никель, железо, а также ряд других, например ионных, катализаторов. Катализаторы наносились на силикагель, алюмогель, активированный уголь; применялась также окись магния, окись бария, окись кадмия, металлический кадмий и никель (на платине) и ряд других. Изученные каталитические процессы можно разделить на следующие: окисление, восстановление кислородсодержащих групп, гидрирование ненасыщенных связей, разложение перекиси водорода, синтез аммиака. Во всех случаях была получена зависимость активности от концентрации катализатора на носителе, отвечающая теоретической и позволяющая определить состав активного центра.

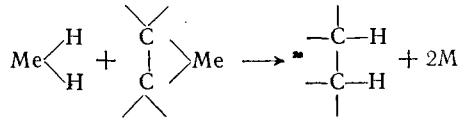
Для окислительных процессов (окисление двуокиси серы на платине и палладии, окисление аммиака, катализ гремучего газа) во всех случаях активным оказался одноатомный ансамбль. Это, по-видимому, объясняется следующим образом. Основным лимитирующим звеном при окислительном процессе является активирование кислорода. Его можно осуществить при образовании поверхностного промежуточного соединения типа  . Атом платины может находиться в валентных состояниях $5d^96s^1$, $5d^{10}6s^0$ и $5d^86s^2$. Одиночный (находящийся на поверхности) атом в первом из этих состояний обладает двумя свободными валентностями и может образовывать промежуточное соединение с кислородом. Два последних состояния не обладают свободными валентностями, но для одиночных атомов не исключена возможность активирования в ходе самого процесса. Если же на поверхности находится неодноатомный ансамбль, то в активном состоянии в результате спинового взаимодействия между *s*- и *d*-оболочками соседних атомов ансамбля эти оболочки взаимно насыщают свои валентности, и образование промежуточного соединения будет затруднено (если не исключено). Поэтому активным центром при окислении кислородом является одноатомный ансамбль.

При восстановительных процессах (восстановление нитрогруппы в нитрофеноле и пикриновой кислоте на платине, восстановление карбонильной группы в ацетоне) основным активным центром также является одноатомный ансамбль. Кроме того, для платиновых катализаторов активной оказывается и более сложная структура — пятиатомный ансамбль $[Pt]_5$. Механизм реакции в этом случае еще не вполне ясен и требует дальнейшего изучения.

Для процессов гидрирования непредельных соединений (гидрирование связей C=C и C≡C в открытой и боковой цепи, гидрирование связи C=C в циклических соединениях, гидрирование связи C=N активной структурой является двухатомный ансамбль $[Me]_2$. Одиночный атом металла, находясь в валентноактивном состоянии, легко может образовать с молекулами водорода и непредельными углеводородами промежуточные соединения типа  и  .

Но для того чтобы осуществилась реакция, т. е. произошло соответствующее

перераспределение связей



необходимо, чтобы оба атома находились на достаточно близком расстоянии, обеспечивающем взаимодействие в промежуточном комплексе. Однако металлический дублет, вероятно, находится в валентно-насыщенном состоянии. Поэтому необходимо активировать его в ходе процесса, что можно осуществить, например, за счет экзотермичности образования промежуточного соединения с водородом. В результате освобождаются валентности второго атома дублета и он оказывается способным к взаимодействию с двойной связью гидрируемой молекулы.

В нечетных ансамблях промежуточное соединение, во-первых, не освобождает валентностей других атомов, а во-вторых, экранирует весь ансамбль в целом.

Кроме металлического дублета $[Me]_2$, во многих процессах гидрирования, по крайней мере на платине, активным является и шестиатомный ансамбль. Появление шестиатомного центра не обязательно связано с реакцией в шестичленном кольце, как этого требует секстетная модель в теории мультиплетов. Например, активность ансамбля $[Pt]_6$ была обнаружена как при гидрировании циклогексана, бензола, толуола, так и при гидрировании гептена, малеиновой кислоты, диметилацетиленилкарбинола (связь C≡C), бензальанилина (связь C=N). По-видимому, простое геометрическое соответствие между центром и реагирующей молекулой не определяет еще состава активного центра. Для выяснения состава активного центра необходимо еще принимать во внимание число и характер разрываемых и образующихся в результате реакции связей. Так, синтез аммиака идет на трехатомном ансамбле железа $[Fe]_3$. Хотя превращающиеся молекулы и просты, но в ходе реакции должно разорваться четыре связи и образоваться шесть новых. Этому и отвечает достаточно сложный и специфичный трехатомный активный центр.

§ 7. Каталитические свойства переходных металлов периодической системы

Из металлов наиболее характерными каталитическими свойствами обладают элементы VIII группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Для ряда процессов катализаторами являются железо (синтез аммиака), кобальт, никель, иридий, платина, палладий (гидрирование и для последних — окисление двуокиси серы). Кроме того, металлы VIII группы являются катализаторами и других процессов: разложения перекиси водорода, получения гремучего газа, окисления аммиака, метанола, метана, окиси углерода, дегидрирования спиртов и т. д. Каталитической активностью обладают и соседние (в периодической системе) элементы: медь, серебро, отчасти золото, возможно, цинк и кадмий.

Характерной особенностью перечисленных элементов является недостроенность их электронных *d*-оболочек, определяющая химические и многие физические свойства. Для этих элементов характерно то, что переход электронов с внешних *d*-оболочек во внешнюю *s*-оболочку (или наоборот) приводит к возникновению сво-

бодных валентностей. Например, для платины переход из считающегося основным состояния $5d^96s^2$ в состояние $5d^96s^1$ приводит к образованию двух свободных валентностей (два неспаренных электрона).

Сравнение каталитической активности с электронными свойствами показывает, что активность тесно связана с наличием свободной валентности у поверхности атомов металла. Для кристаллических катализаторов относительное число свободных валентностей («веса» d-состояний) можно ориентировочно рассчитать по

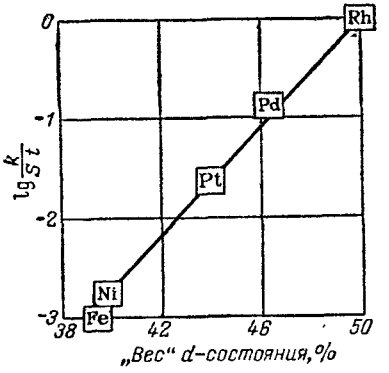


Рис. XIII, 12. Связь между каталитической активностью и „весом" d-состояния при гидрировании этилена на переходных металлах (на оси ординат нанесены логарифмы удельной производительности катализатора — константа скорости $\cdot$ $см^{-2} \cdot сек^{-1}$)

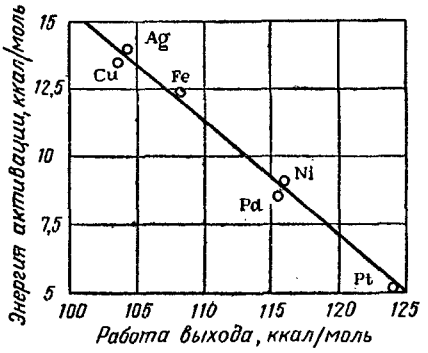


Рис. XIII, 13. Зависимость энергии активации дейтерообмена в аммиаке от работы выхода электрона из металла.

Полингу. На рис. XIII, 12 эта величина сопоставлена с экспериментально определенной каталитической активностью при гидрировании этилена.

Возможно, для некоторых процессов определяющей стадией является или переход электрона от катализатора к реагирующим веществам, или, наоборот, отдача электрона реагирующей молекулой катализатору. Таков, по-видимому, механизм каталитического дейтерообмена в аммиаке, определяющая стадия которого заключается в реакции

$$\frac{1}{2}D_2 + NH_3 - e \longrightarrow NH_3D^+$$

В этом случае следует ожидать ускорения реакции с увеличением сродства металла к электрону. Последняя величина с достаточной точностью характеризуется работой выхода электрона из решетки металла. Данные, приведенные на рис. XIII, 13, по-

казывают, что теоретическое предположение вполне оправдывается.

Необходимость соответствия между электронными свойствами катализатора и реагирующих веществ может быть проверена и прямым экспериментом. На рис. XIII, 14, *а* и XIII, 14, *б* приведены данные об изменении электрического сопротивления металлической (никелевой) пленки при адсорбции на ней кислорода (*а*) и водорода (*б*). В первом случае отмечается резкое возрастание

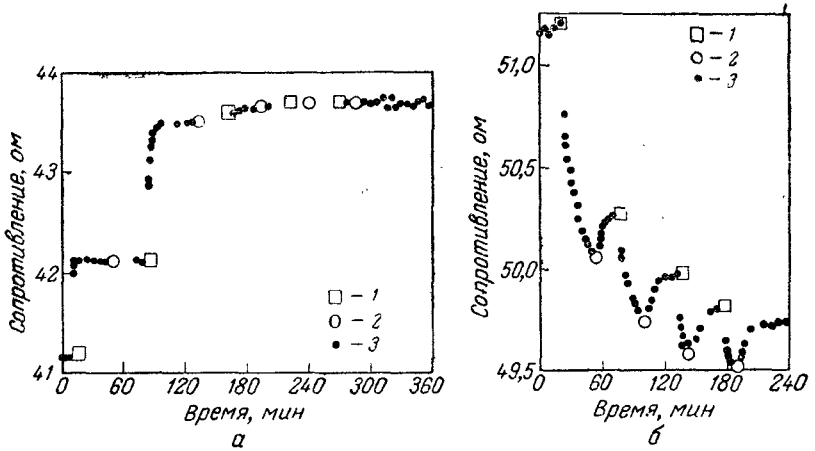


Рис. XIII. 14. Изменение сопротивления прозрачной пленки никеля ($9 \cdot 10^{16}$ атомов на 1 $см^2$):

а — в процессе адсорбции кислорода при 90,5 °К и *б* — водорода при 294,3 °К: *I* — впуск газа; *II* — эвакуация газа; *III* — опытные точки.

сопротивления, во-втором — падение. При адсорбции водорода образование хемосорбционного соединения приводит к переходу электрона от водорода в зону проводимости металла. При адсорбции кислорода, наоборот, окисная пленка удерживается на поверхности металла вследствие перехода части электронов из зоны проводимости в валентную оболочку адсорбированных атомов кислорода.

Не только механизм адсорбции, но и механизм катализа можно в некоторых случаях проследить, измеряя сопротивление металлической пленки. На рис. XIII, 15 показаны соответствующие кривые для гидрирования бутадиена на никелевой пленке:

$$C_4H_6 + 2H_2 = C_4H_{10}$$

При впуске смеси бутадиен — водород (1 : 2) сопротивление резко падает. Так как непредельные углеводороды, адсорбированные на металлических пленках, как правило, при достаточно высоких температурах увеличивают сопротивление, а водород понижает сопротивление металлической пленки, то, следовательно, на никеле

адсорбируется преимущественно водород. В ходе реакции сопротивление несколько возрастает. Наиболее вероятно, что потребляющийся при гидрировании водород частично вновь замещается адсорбирующимися из газовой фазы молекулами водорода, а часть поверхности оказывается занятой молекулами бутана, не влияющими на сопротивление пленки. Отсутствие скачка сопротивления при впуске в прибор смеси бутадиен — водород показывает, что, по-видимому, в присутствии водорода бутадиен не адсорбируется и реакция каталитического гидрирования происходит между адсорбированными атомами водорода и поступающими из газовой фазы молекулами бутадиена.

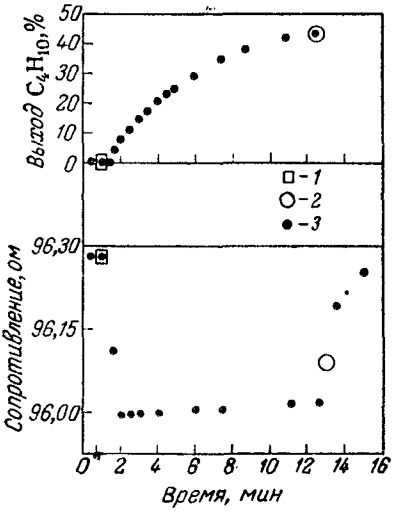


Рис. XIII, 15. Изменения сопротивления прозрачных никелевых пленок при гидрировании бутадиена $C_4H_6 + 2H_2 \longrightarrow C_4H_{10}$ при 473 °К:

1 — впуск бутадиена; *2* — эвакуация бутадиена; *3* — опытные точки.

Исключительная роль недостроенности *d*-оболочек для атомов катализаторов подверглась, однако, в последнее время сомнению в результате того, что были найдены металлические катализаторы, атомы которых не имеют недостроенных *d*-оболочек. Таковы, например, германиевые катализаторы, наличие каталитических свойств у которых было доказано С. З. Рогинским и его сотрудниками.

§ 8. Каталитические свойства полупроводников

В последнее время теоретическое объяснение каталитических свойств полупроводников становится важной составной частью общей теории катализа. В Советском Союзе этим вопросам посвящены работы Ф. Ф. Волькенштейна, на которых мы вкратце и остановимся.

Основной предельной моделью теории является идеальный кристалл, имеющий при определенной температуре T лишь соответствующее этой температуре термодинамически равновесное число дефектов. При любой, отличной от абсолютного нуля, температуре в зоне проводимости подобного кристалла находится какое-то число электронов, которые обусловливают появление свободных валентностей на поверхности кристалла. Число свободных валентностей растет с температурой, причем для принятой модели высота активационного барьера определяется шириной запрещенной зоны для данного кристалла.

Наличие свободной валентности на поверхности кристалла является причиной адсорбционного взаимодействия между кристаллом и молекулами в газовой (или жидкой) фазе. Характер связи может быть одним из следующих: 1) при затягивании валентного электрона адсорбирующегося атома в зону проводимости кристалла возникает *слабая гомеополярная связь*; 2) при переходе электрона из зоны проводимости на локальный уровень, образованный

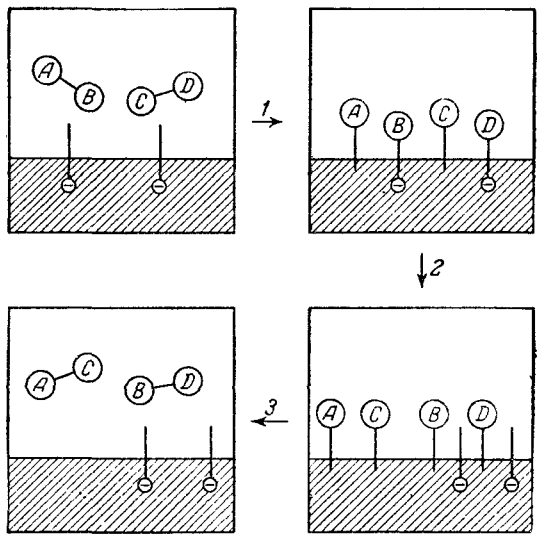


Рис. XIII, 16. Схема гетерогенно-каталитической реакции обмена $AB + CD \longrightarrow AC + BD$ на полупроводнике:

1 — диссоциативное взаимодействие реагирующих молекул со свободными валентностями поверхности полупроводника с образованием „слабо" — A и C и „прочно" — B и D — адсорбированных на поверхности радикалов; *2* — переход прочной связи в „слабую"; *3* — поверхностная реакция между „слабо" связанными с поверхностью радикалами с образованием молекул конечных продуктов и их последующей десорбцией.

адсорбированным атомом, связанным слабой связью с поверхностью, возникает *прочная гомеополярная связь*; 3) при переходе электрона адсорбирующегося атома в решетку образуется *ионная связь*. Эта схема предполагает, что в процессе адсорбции происходит диссоциация взаимодействующей с поверхностью молекулы. Прочная гомеополярная связь и ионная связь представляют собой состояния с насыщенной валентностью, а при слабой гомеополярной связи свободная валентность остается ненасыщенной. Все три типа связи теоретически могут переходить один в другой. С точки зрения поверхностных реакций между адсорбированными частицами наибольшей, если не преимущественной, активностью, разумеется, будет характеризоваться слабая гомеополярная связь.

Рассмотрим реакцию обменного взаимодействия типа

$$AB + CD \longrightarrow AC + BD$$

Каждая из исходных молекул, взаимодействуя со свободной валентностью поверхности (рис. XIII, 16), образует частицы, одна из которых связана слабой, а другая прочной гомеополярной связью с поверхностью. Взаимодействие между частицами, связанными слабой связью, может приводить к образованию продукта реакции. Частицы, связанные прочной связью, в результате предварительного перехода в состояние со слабой связью также оказываются способными к химическому взаимодействию.

Применение электронных представлений к гетерогенному катализу приводит к интересным, хотя пока только качественным результатам, показывающим, что каталитическая активность связана с электронным состоянием катализирующей поверхности. Однако следует помнить, что все теоретические построения связаны с идеальным кристаллом. Поэтому выводы электронной теории оказываются применимыми лишь в предельном случае и практически количественно не могут быть пока сопоставлены с опытными данными. Интенсивное развитие в последние годы этого раздела теории катализа позволяет надеяться, что в недалеком будущем будут разработаны количественно сопоставимые с опытом варианты электронной теории катализа.

ГЛАВА XIV

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА И КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

§ 1. Введение

Меченые атомы открывают широкие возможности непосредственного изучения механизма химических реакций. В качестве меченых атомов могут быть применены как стабильные, так и радиоактивные изотопы. Обычно в исследуемой молекуле метится (т. е. заменяется на атом соответствующего стабильного или радиоактивного изотопа) определенный атом (тот, который подвергается перемещению) и исследуются его превращения в результате реакции.

Возможность применения радиоактивных атомов как индикаторов определяется двумя особенностями этих атомов. До распада радиоактивные атомы в химическом отношении практически ничем не отличаются от основных, нерадиоактивных. После распада свойства атомов изменяются, но возникающее при этом излучение дает возможность обнаруживать распадающиеся атомы. Методы обнаружения радиоактивных атомов в настоящее время хорошо отработаны, а чувствительность соответствующих приборов очень высока. Так, с помощью счетчика Гейгера можно легко определить 10^{-16} *г* радиоактивного иода (^{131}I) с периодом полураспада 8,0 суток.

Однако если излучение радиоактивного изотопа оказывает влияние на протекающие процессы или если количественные различия в протекании процессов с участием изотопных молекул и без них достаточно велики, этот метод имеет ограничения. Правда, при исследовании большинства химических процессов с этими ограничениями можно не считаться.

Кроме того, не всегда располагают удобным радиоактивным атомом данного элемента, имеющим достаточно большой период полураспада. В этом случае удобнее пользоваться стабильными изотопами. Ими же удобно пользоваться, когда возникает необходимость полностью исключить влияние излучений на протекающий процесс.

§ 2. Применение меченых атомов для установления места разрыва связей в молекуле

Меченые атомы с успехом могут быть применены для установления того, какие связи разрываются в результате химического процесса. Поляньи и Сабо еще в 1934 г. впервые применили тяжелый кислород ^{18}O для выяснения места разрыва связей при гидролизе эфиров. Для этого процесса можно написать два типа реакций:

$$RCOO\boxed{R' + HO}H \rightleftarrows RCOOH + \overset{\star}{H}OR'$$

$$RCO\boxed{OR' + H}\overset{\star}{O}H \rightleftarrows R\overset{\star}{C}OOH + HOR'$$

Гидролиз эфиров проводился водой, содержащей тяжелый кислород ^{18}O, отмеченный на схемах звездочкой. Если реакция протекает по первой схеме, то в результате должен получиться спирт, содержащий тяжелый кислород, если по второй схеме — образующийся спирт не будет содержать тяжелый кислород. Для опыта был взят уксусноамиловый эфир. Реакция проводилась в присутствии щелочи. Отделенный от продуктов реакции спирт дал после гидрирования воду нормальной плотности. Таким образом, опыт показал, что реакция протекает по второй схеме. Аналогичные результаты были получены при гидролизе монометилового эфира янтарной кислоты.

Изучение этерификации бензойной кислоты метиловым спиртом, содержащим тяжелый кислород, в кислой среде показало, что образующаяся в результате реакции вода не содержит изотоп кислорода ^{18}O. Поскольку отдельными опытами было установлено, что обмен кислорода бензойной кислоты идет медленно, можно принять следующую схему протекания реакции этерификации:

$$C_6H_5CO\boxed{OH + H}{}^{18}OCH_3 \rightleftarrows C_6H_5CO{}^{18}OCH_3 + H_2O$$

Было выяснено, что эта реакция первого порядка (так же, как и реакция изотопного обмена) относительно разности концентраций ^{18}O в реагентах и что скорость ее прямо пропорциональна концентрации водородных ионов.

В зависимости от типа изучаемой реакции для выяснения места разрываемых связей и характера перемещения атомов, как уже было сказано в начале главы, можно применять различные изотопы. Например, для выяснения того, из каких атомов углерода пропионовой кислоты образуется угольный ангидрид при окислении кислоты перманганатом в щелочной среде, был применен радиоактивной изотоп углерода ^{11}C. В результате окисления пропионовой кислоты щелочным перманганатом образуется дву-

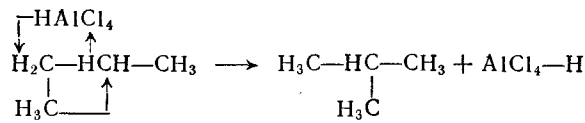
окись углерода и щавелевая кислота; реакция может идти по двум путям:

$$\overset{\beta}{CH_3}\overset{\alpha}{CH_2}\overset{*}{COOH} \longrightarrow \overset{\beta}{CO_2} + HOO\overset{\alpha *}{C}COOH$$

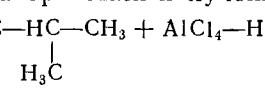
$$\overset{\beta}{CH_3}\overset{\alpha}{CH_2}\overset{*}{COOH} \longrightarrow HOO\overset{\beta\alpha}{C}COOH + \overset{*}{CO_2}$$

По первой реакции CO_2 образуется из β-углерода этильной группы, по второй реакции — из углерода карбоксила. Оказалось, что реакция протекает одновременно по двум направлениям, но с разной скоростью: 75% выделившейся двуокиси углерода образуется по первой реакции и 25% — по второй. В зависимости от pH раствора доля участия каждой из реакций в образовании CO_2 изменяется. Окисление хромовой смесью приводит к образованию 100% CO_2 по второй реакции.

Применение радиоактивного трития позволило разобраться в реакции изомеризации бутана в изобутан в присутствии комплекса треххлористого алюминия и хлористого водорода. Было высказано предположение, что процесс протекает следующим образом:



Этот механизм удалось подтвердить, применив катализатор, в котором атом водорода H заменен атомом трития T, так как под действием такого катализатора были получены



Применение изотопа углерода ^{13}C позволило проследить миграцию атомов внутри молекулы в присутствии некоторых катализаторов. Например, была показана миграция углерода в пропане в присутствии $AlBr_3$:

$$^{13}CH_3—CH_2—CH_3 \longrightarrow CH_3—{}^{13}CH_2—CH_3$$

С помощью радиоактивного углерода было проверено предположение о том, что при синтезе высших углеводородов из CO и H_2 метан (имеющийся в газовой смеси) в присутствии катализатора может входить в состав более сложных углеводородов. После нескольких часов циркуляции смеси из 50% меченого ^{14}C метана и 50% $CO + H_2$ над железным катализатором активность метана практически не изменилась, а активность окиси углерода, полученной сжиганием продуктов синтеза, была незначительной. Это значит, что метан практически не участвует в реакции.

Для проверки предположений о том, что синтез углеводородов из CO и H_2 идет через попеременное образование и восстановление карбида металла, в железный катализатор вводили значительное количество активного карбида железа. Опыт показал, что не более 10% всего продукта образуется через карбид (Эммет).

Реакция ионного обмена, как было показано Лонгом, может быть использована для изучения структуры комплексных соединений. Ионный обмен может

указывать на характер связи в комплексных соединениях. Так, если исследовать обмен трехвалентных металлов с комплексными соединениями щавелевой кислоты, имеющими общую структуру $Э_3M(C_2O_4)_3$
(где Э — щелочной металл; М — трехвалентный металл), то можно установить характер связи трехвалентного металла с ионом щавелевой кислоты. Эта связь может быть или ковалентной, или ионной. Если связь ионная, то должен происходить обмен меченых ионов щавелевой кислоты, находящихся в растворе, с ионом щавелевой кислоты, входящим в состав комплексной соли. Если связь ковалентная, такой обмен не должен наблюдаться. Обычно меченый оксалат-ион содержит радиоактивный углерод ^{14}C. Если, например, в качестве комплексных соединений взять хромоксалат калия $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ и ферриоксалат калия $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ и исследовать способность к обмену оксалат-ионов таких соединений с оксалатом калия $K_2C_2^*O_4$, меченым по углероду, то оказывается, что оксалат-ионы в комплексном соединении, содержащем железо, легко обмениваются, а в комплексном соединении, содержащем хром, обмен при комнатной температуре протекает очень медленно. Таким образом была доказана ионная природа связи в первом и ковалентная — во втором случае. Такие же исследования обмена оксалат-иона между щавелевой кислотой и триоксалат-комплексами кобальта и алюминия показали, что связи в комплексах кобальта — ковалентные, а в комплексах алюминия — ионные.

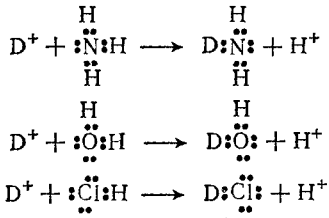
§ 3. Реакции изотопного обмена

Прежде чем применять меченые атомы для изучения отдельных реакций, необходимо сначала выяснить, не идут ли с участием этих атомов простые обменные реакции *, которые могут исказить конечные результаты. В связи с этим было изучено большое количество обменных реакций как с неорганическими, так и с органическими веществами и накоплен огромный экспериментальный материал. Коротко остановимся только на обменных реакциях водорода и кислорода и на общем уравнении кинетики реакций изотопного обмена.

Атомы водорода различных соединений легко обмениваются с атомами дейтерия тяжелой воды. При этом атомы водорода, занимающие различное положение в молекуле соединения, замещаются дейтерием с различной скоростью. Например, было установлено, что в соединениях, в которых атомы водорода связаны с галогеном, серой, кислородом, селеном, теллуром, фосфором, азотом, обмен идет быстро. Водород, связанный с углеродом, или не обменивается совсем, или обменивается очень медленно. Например, в муравьиной кислоте атомы водорода карбоксильной группы обмениваются с очень большой скоростью, а атомы водорода, связанные с углеродными атомами, обмениваются с ничтожно малой скоростью. Если водород карбоксильной группы заменить металлом, то обмен водорода, связанного с углеродом, идет также с очень малой скоростью.

* Т. е. такие реакции, при которых меченый атом данного соединения меняется местами с нерадиоактивным изотопным ему атомом этого же или другого соединения.

Как показывает опыт, быстрый обмен атомов водорода наблюдается только в тех соединениях, в которых имеются свободные электронные пары. Изотопный обмен в аммиаке, воде и хлористом водороде можно представить следующими схемами:



т. е. ион дейтерия присоединяется к свободной электронной паре и одновременно или вслед за этим отщепляется ион водорода от другой электронной пары. Этот процесс не связан с преодолением сколько-нибудь значительного потенциального барьера, поэтому может протекать быстро при невысоких температурах. В тех же случаях, когда обмен водородных атомов должен быть связан с разрывом связей, как, например, обмен атомов водорода, связанных с углеродным атомом, процесс характеризуется значительной энергией активации, поэтому с достаточной скоростью он протекает или при повышенных температурах или, если температуры невысоки, в присутствии катализаторов.

Изучение реакции обмена кислорода неорганических солей дает ценные сведения об относительной прочности связи атомов кислорода с неметаллическими атомами аниона. Обычно изучается обмен кислородных атомов между анионом и водой, содержащей ^{18}O. Опыт показывает, что быстро идет обмен в угольной, борной и серной кислотах, в нейтральных растворах молибдатов (MoO_4^{2-}), вольфраматов (WO_4^{2-}), арсенитов (AsO_2^-), арсенатов ($HAsO_4^{2-}$), хроматов (CrO_4^{2-}), бихроматов ($Cr_2O_7^{2-}$), метаборатов (BO_2^-), пироборатов ($B_4O_7^{2-}$), тиосульфатов ($S_2O_3^{2-}$), метабисульфатов ($S_2O_5^{2-}$), селенитов (SeO_3^{2+}); медленнее идет обмен в карбонатах (CO_3^{2-}), бикарбонатах (HCO_3^-), броматах (BrO_3^-), иодатах (IO_3^-), силикатах (SiO_3^{2-}) и практически не идет в нитратах (NO_3^-), нитратах (NO_3^-), хлоратах (ClO_3^-), перхлоратах (ClO_4^-), сульфатах (SO_4^{2-}), селенатах (SeO_4^{2-}), фосфатах (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-} и $H_2PO_4^-$). Скорость реакции обмена во многих случаях существенно зависит от pH среды. Щелочи ускоряют обмен в бихроматах, хлоратах, иодатах, но заметно тормозят обмен в хроматах, нитратах, сульфитах и тиосульфатах. В кислой среде ускорение реакции обмена наблюдается для хроматов, хлоратов, нитратов. Для органических кислородсодержащих соединений установлено, что скорость обмена кислорода карбонильной и карбоксильной групп зависит от кислотности среды. Интересно, что с увеличением силы кислоты обмен облегчается. Это можно видеть на примере уксусной, монохлоруксусной и трихлоруксусной кислот. Скорость обмена растет при переходе от уксусной через монохлоруксусную к трихлоруксусной кислоте. Кислород спиртовых и фенильных гидроксильных групп обычно не подвергается обмену. Однако у третичного спирта трифенилкарбинола можно обнаружить обмен, катализируемый кислотами. В сахарах обменивается только один атом кислорода.

В тех случаях, когда обмен совершается легко при низких температурах, т. е. не требуется затрат энергии на разрыв прочных связей, процесс обмена идет через промежуточные вещества, легко реагирующие с водой. Например, то что обмен не идет в растворах солей сильных кислот и сравнительно легко идет в растворах солей тех слабых кислот, которые образуют обратимые окислительно-восстановительные системы, оправдывает предположение о том, что обмен идет за счет установления гидролитических равновесий. Так, обмен в бихроматах и пироборатах можно объяснить возможностью следующих реакций:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

$$B_4O_7^{2-} + 5H_2O \rightleftarrows 4BO_3^{2-} + 10H^+$$

В органических кислотах обмен идет, по-видимому, по механизму реакции этерификации, т. е.

$$R_1COOH + H^{18}OH \rightleftarrows R_1CO^{18}OH + HOH$$

Обмен изотопными атомами изучен и на большом числе примеров изотопных атомов углерода, азота, серы, галогенов, фосфора, мышьяка, сурьмы, марганца и др. С этими реакциями можно познакомиться по литературе.

Скорость реакции изотопного обмена

$$AX + BX^* \rightleftarrows AX^* + BX$$

подчиняется уравнению бимолекулярной химической реакции

$$\frac{dx}{dt} = k'(a - x)\,y - k''(b - y)\,x \qquad \text{(XIV, 1)}$$

где a и b — числа молей соответственно веществ AX и BX;
x и y — числа молей изотопных разновидностей AX^* и BX^*.
Отношение

$$\frac{k'}{k''} = \alpha \qquad \text{(XIV, 2)}$$

где α — однократный коэффициент разделения для этой реакции, равный константе равновесия. Общее содержание r изотопных молекул в данной системе — величина постоянная

$$x + y = r \qquad \text{(XIV, 3)}$$

Если считать, что в большинстве случаев $\alpha = 1$, т. е. $k' = k''$, то, раскрыв скобки в уравнении (XIV, 1), его можно привести к виду

$$\frac{dx}{dt} = k'[ar - (a + b)\,x] \qquad \text{(XIV, 4)}$$

После интегрирования

$$-\ln[ar - x(a + b)] = k'(a + b)\,t + \text{const} \qquad \text{(XIV, 5)}$$

Значение константы интегрирования находим из начальных условий $x = 0$ при $t = 0$. Подставив эти значения переменных в уравнение (XIV, 5), получим

$$\text{const} = -\ln ar \qquad \text{(XIV, 6)}$$

Подставив выражение (XIV, 6) в уравнение (XIV, 5), получим

$$\ln \frac{ar}{ar + (a + b)\,x} = k'\,(a + b)\,t \qquad \text{(XIV, 7)}$$

или

$$-\ln\left[1 - \frac{(a + b)\,x}{ar}\right] = k'\,(a + b)\,t \qquad \text{(XIV, 8)}$$

Величину произведения ar можно выразить через число грамм-молекул веществ AX и BX и предельное содержание x_∞ молекул AX* в смеси после достижения ею равновесного состояния. При достижении равновесия производная dx/dt обращается в нуль, т. е.

$$\frac{dx}{dt} = 0 \qquad \text{(XIV, 9)}$$

и соответственно правая часть выражения (XIV, 4) обращается в нуль, т. е.

$$ar - (a + b)\,x_\infty = 0 \qquad \text{(XIV, 10)}$$

Откуда

$$ar = (a + b)\,x_\infty \qquad \text{(XIV, 11)}$$

Подставив выражение (XIV, 11) в уравнение (XIV, 8), получим окончательное уравнение

$$-\ln\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right) = k'\,(a + b)\,t \qquad \text{(XIV, 12)}$$

или, обозначив

$$k'\,(a + b) = k \qquad \text{(XIV, 13)}$$

будем иметь

$$-\ln\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right) = kt \qquad \text{(XIV, 14)}$$

Это уравнение по внешнему виду похоже на уравнение обратимой реакции первого порядка, несмотря на то что реакция на самом деле протекает как бимолекулярная. Таким образом, рассматривая зависимость величины x от t, нельзя для реакций изотопного обмена делать вывод о порядке реакции. Чтобы определить порядок реакции для процессов такого типа, необходимо устанавливать зависимость константы k от концентрации обменивающихся молекул.

§ 4. Применение меченых атомов для исследования кинетики химических процессов

Применение изотопов при исследовании механизма химических реакций дает возможность определить скорости образования и расходования промежуточных продуктов, выяснить последовательность образования промежуточных веществ, установить вещества, образующиеся параллельно из одного и того же предшественника, а также выяснить, какие связи разрываются в процессе реакции. Причем для правильного решения вопроса о кинетике необходимо располагать сведениями о протекающих в системе обменных реакциях.

При помощи меченых атомов можно определять константы скоростей реакции при равновесии. Обычно константы скорости определяются в условиях, далеких от равновесия. Никаких данных,

говорящих о том, что кинетика реакции не будет изменяться при приближении к равновесию, до сего времени получено не было. И только метод меченых атомов дает возможность выяснить кинетику прямой и обратной реакции в условиях равновесия. Правда, в этой области пока сделано еще очень мало. Вильсон и Диккенсон определили скорость прямой и обратной реакции при равновесии в системе

$$\overset{\star}{H_3AsO_3} + I_3^- + H_2O \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \overset{\star}{H_3AsO_4} + 3I^- + 2H^+$$

В качестве меченого атома был использован ^{76}As с периодом полураспада 26,8 *ч*. Путем растворения радиоактивной трехокиси мышьяка в щелочи готовился раствор арсенита. Изучаемые растворы получали из смеси радиоактивного арсенита, нерадиоактивной мышьяковой кислоты, соляной кислоты и иодистого калия. Степень обмена за данный промежуток времени определяли после «замораживания» равновесия добавлением воды и избытка аммиака к пробе, отобранной из системы. Арсенат-ион осаждали в виде арсената магний-аммония, который затем прокаливали. Радиоактивность полученного порошка определили с помощью электроскопа. Специальными опытами было показано, что прямого обмена между As^{III} и As^{V} в условиях реакции не происходит. Из скоростей обмена, измеренных при различных концентрациях реагирующих веществ в условиях равновесия с использованием зависимости скорости от концентрации, найденной для реакции восстановления мышьяковой кислоты в условиях, далеких от равновесия, было рассчитано значение константы скорости k_2 обратной реакции. Эти значения вычислялись по уравнению

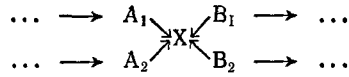
$$v_2 = k_2 [H_3AsO_4] [H^+] [I^-] \qquad \text{(XIV, 15)}$$

где v_2 — скорость обратного процесса.

Полученные таким образом значения k_2 оказались достаточно стабильными (они лежали в пределах от 0,06 до 0,082), среднее значение k_2, равное 0,071 $л^2/(моль^2 \cdot мин)$ при 25 °С, оказалось близким к значению k_2 [0,057 $л^2/(моль^2 \cdot мин)$], которое было получено в условиях, далеких от равновесия. Энергия активации, определенная при равновесии и равная 14,1 *ккал/моль*, была близка к величине энергии активации (14,5 *ккал/моль*), полученной в условиях, далеких от равновесия.

Исследованием кинетики химической реакции с применением меченых атомов можно в ряде случаев непосредственно определить скорость образования и расходования любого промежуточного продукта, получающегося в сложной химической реакции, и тем самым судить о механизме этой реакции. Рассмотренная ниже методика решения указанной задачи была предложена М. Б. Нейманом.

Если в результате сложной химической реакции образуется промежуточный продукт X по схеме



то дифференциальное уравнение, характеризующее образование этого продукта, запишется следующим образом:

$$\frac{d[X]}{dt} = \sum k_i [A_i] - \sum k'_l [X] \qquad \text{(XIV, 16)}$$

Обозначив

$$\sum k_i [A_i] = v \qquad \text{(XIV, 17)}$$

$$\sum k'_l = k \qquad \text{(XIV, 18)}$$

выражение (XIV, 16) можно записать в виде

$$\frac{d[X]}{dt} = v - k[X] \qquad \text{(XIV, 19)}$$

Если в реагирующую систему в некоторый момент времени ввести вещество X*, меченое радиоактивными или стабильными изотопами, то с течением времени концентрация меченого вещества X* будет изменяться вследствие образования из исходных веществ A_i новых количеств вещества X* с другим содержанием меченых атомов. Обозначим удельную актнвность вещества A_i через β. Так как изотопные эффекты обычно невелики, можно считать, что изменение концентрации вещества X* со временем будет подчиняться уравнению, аналогичному выражению (XIV, 19) с тем же самым значением коэффициента k_i. Поэтому

$$\frac{d[X^*]}{dt} = v^* - k[X^*] \qquad \text{(XIV, 20)}$$

Но относительное содержание радиоактивного изотопа характеризуется удельной активностью α. Следовательно

$$\alpha = \frac{[X^*]}{[X]} \qquad \text{(XIV, 21)}$$

По аналогии можно написать, что

$$\beta = \frac{v^*}{[v]} \qquad \text{(XIV, 22)}$$

Пользуясь выражениями (XIV, 21) и (XIV, 22), выражение (XIV, 20) можно записать так:

$$\frac{d[X^*]}{dt} = \beta v - k\alpha [X] \qquad \text{(XIV, 23)}$$

Дифференцируя выражение (XIV, 21) по времени, находим

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{d[X^*]}{dt} - \alpha \frac{d[X]}{dt}}{[X]} \qquad \text{(XIV, 24)}$$

Подставив выражения (XIV, 19) и (XIV, 23) в уравнение (XIV, 24), получим

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{v(\beta - \alpha)}{[X]} \qquad \text{(XIV, 25)}$$

В частном случае, когда меченый продукт X* добавлен в систему неактивных реагирующих веществ, т. е. когда $\beta = 0$, последнее уравнение упрощается и принимает вид

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{\alpha v}{[X]} \qquad (XIV, 26)$$

или

$$\frac{d \ln \alpha}{dt} = -\frac{v}{[X]} \qquad (XIV, 27)$$

Выделяя вещество X в различные моменты времени после добавки X* и определяя его содержание и удельную активность, можно найти эмпирические зависимости количества этого вещества и величины его удельной активности от времени, т. е.

$$[X] = f(t) \qquad (XIV, 28)$$

$$\alpha = \varphi(t) \qquad (XIV, 29)$$

С помощью найденных зависимостей можно определить производные

$$\frac{d[X]}{dt} = f'(t) \qquad (XIV, 30)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \varphi'(t) \qquad (XIV, 31)$$

Из выражения (XIV, 26) вытекает, что

$$v = F(t) = -\frac{[X]\frac{d\alpha}{dt}}{\alpha} \qquad (XIV, 32)$$

Подставив в это выражение значения величин из равенств (XIV, 28), (XIV, 31) и (XIV, 29), получим выражение

$$v = F(t) = -\frac{f(t)\varphi(t)}{\varphi(t)} \qquad (XIV, 33)$$

с помощью которого можно вычислить значения v, т. е. скорость образования вещества X. Зная эту величину, легко найти скорость расходования вещества X, определяющуюся величиной $k[X]$. Подставив выражения (XIV, 33) и (XIV, 30) в уравнение (XIV, 19), получим

$$k[X] = -\frac{f(t)\varphi'(t)}{\varphi(t)} - f'(t) \qquad (XIV, 34)$$

На рис. XIV, 1 представлены различные кривые изменения удельной активности вещества X* со временем, построенные по экспериментальным данным. Для кривой *1* $\frac{d\alpha}{dt} = 0$, следовательно $\alpha = \text{const}$, и из формулы (XIV, 26) вытекает, что в этом случае $v = 0$, т. е вещество не образуется, а только расходуется. В более общем случае величина α со временем уменьшается (кривая *2*). В этом случае скорость образования вещества X и его расходования рассчитывается по формулам (XIV, 33) и (XIV, 34). Если меченые атомы содержатся вначале только в веществе A_i, то величина α растет со временем (кривая *3*).

Если концентрация промежуточного продукта X становится стационарной, то

$$\frac{d[X]}{dt} = 0 \qquad (XIV, 35)$$

и уравнение (XIV, 19) принимает вид

$$v = k\,[X] \qquad (XIV, 35)$$

Подставив выражение (XIV, 36) в уравнение (XIV, 25), получим

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\,(\beta - \alpha) \qquad (XIV, 37)$$

В этом случае анализ экспериментально полученных кривых зависимости удельных активностей β и α от времени позволяет разобраться в том, какое вещество является предшественником вещества X. Если в реагирующую систему добавить начальный продукт X и меченый продукт A, который по предположению является предшественником продукта X, то по кривым зависимости величин β и α от времени можно проверить правильность сделанного предположения. Если предшественником вещества X является вещество A, то удельная активность продуктов A и X должна изменяться так, как это показано на

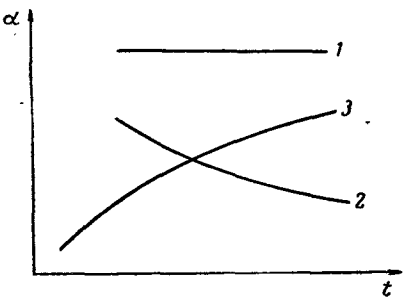


Рис. XIV, 1. Изменение удельной активности вещества X* со временем:
$1 - \frac{d\alpha}{dt} = 0$; $2 - \frac{d\alpha}{dt} < 0$; $3 - \frac{d\alpha}{dt} > 0$.

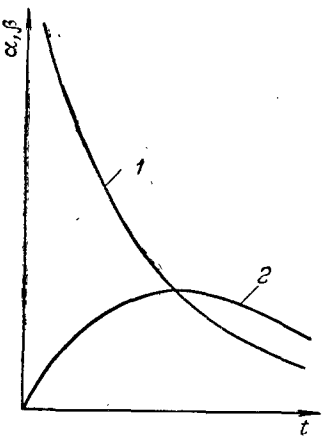


Рис. XIV, 2. Изменение удельных активностей α и β со временем:
$1 - \beta = f(t)$; $2 - \alpha = f(t)$.

рис. XIV, 2. Удельная активность β вещества A, благодаря разбавлению неактивными продуктами, образующимися из исходных веществ, при этом будет уменьшаться по кривой *1*, уравнение которой легко найти при помощи рассмотренного выше приема. Это уравнение имеет вид

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{\beta v_A}{[A]} \qquad (XIV, 38)$$

Удельная активность вещества X в момент добавления радиоактивного вещества A, очевидно, равна нулю ($\alpha = 0$). Во все остальное время изменение α со временем подчиняется уравнению (XII, 37). Пока $\beta < \alpha$, величина $d\alpha/dt > 0$, т. е. α растет со временем; когда β становится равной α, $d\alpha/dt = 0$, т. е. кривая *2* проходит через максимум. При дальнейшем течении процесса $\beta > \alpha$, $d\alpha/dt < 0$ и кривая *2* начинает спадать. Если экспериментальные кривые зависимости β и α от времени соответствуют теоретическим, это подтверждает сделанное предположение о том, что вещество A является исходным для вещества X.

Если для данной реакции наблюдается стационарное состояние, то с помощью только что рассмотренных кривых можно найти величину k и обратную

ей величину τ — среднюю продолжительность жизни молекул вещества X. Расчет этих величин можно произвести несколькими способами. Один из наиболее простых методов заключается в следующем: для данного момента времени вычисляется разность $(\beta - \alpha)$ и по тангенсу угла наклона касательной — производная $d\alpha/dt$. Подставив полученные величины в уравнение (XII, 37), находим k или $\tau = 1/k$. Такого рода расчеты делают для нескольких точек, а затем определяют среднее значение k или τ.

Ту же самую задачу можно решить графическим интегрированием уравнения (XII, 37) или интегрированием уравнения (XIV, 38), если на основании опыта найден закон изменения β со временем. Очень часто подходящей функцией, достаточно хорошо согласующейся с опытом, является функция

$$\beta = Ae^{-k_1 t} \qquad \text{(XIV, 39)}$$

Очевидно, в принципе тем же методом можно решить аналогичные задачи для более сложных реакций. Однако во всех случаях для правильного решения вопросов, связанных с механизмом реакции, необходимо быть уверенным в том, что обменные реакции, которые существенно затрудняют или даже делают невозможной интерпретацию полученных результатов, не протекают. Указанный метод был применен М. Б. Нейманом и А. Ф. Луковниковым для выяснения возможности образования двуокиси углерода из окиси углерода при холоднопламенном окислении бутана. Показано, что незначительные количества CO_2 в этой реакции образуются путем окисления CO.

§ 5. Применение меченых атомов для исследования поверхности твердых тел и гетерогенных реакций

Радиоактивные индикаторы могут быть с успехом применены для изучения кинетики обменных реакций в гетерогенных системах. Интересными реакциями, которые не могли быть изучены без применения меченых атомов, являются реакции осадков с ионами, находящимися в растворе, или реакции между твердыми телами (например, металлами) и ионами. В ряде случаев изотопы могут быть успешно применены для изучения свойств и величины поверхности мелкокристаллических или пористых тел.

Панет еще в 1922 г. предложил метод определения поверхности кристаллических порошков с помощью радиоактивных атомов. Осуществляя обмен меченых ионов свинца с поверхностью кристаллического осадка сульфата свинца, легко определить колнчество ионов свинца, находящихся на поверхности кристаллов, а зная площадь, занимаемую одним ионом свинца, можно легко определить общую поверхность порошка. Площадь, занимаемую одним ионом вещества на поверхности, легко вычислить из расстояний между ионами в кристаллической решетке твердого тела. Эта величина (l^2) получается из очевидного равенства

$$l^2 = \left(\frac{M}{aN_A\rho}\right)^{2/3} \qquad \text{(XIV, 40)}$$

где M — масса 1 *моль*; a — количество грамм-атомов в 1 *моль* твердого тела; N_A — число Авогадро; ρ — плотность вещества.

Принцип метода определения величины поверхности кристаллического порошка заключается в следующем. Порошок сернокислого свинца взбалтывают с раствором, содержащим радноактивный свинец. В результате обмена ионов устанавливается обменное равновесие, причем коэффициент разделения можно с достаточной степенью точности принять равным единице. Следя за измене-

нием активности раствора во времени и постоянно перемешивая смесь, можно выяснить кинетику реакции обмена. Обычно реакции изотопного обмена подчиняются уравнению первого порядка. Степень обмена x через время t после начала реакции обмена может быть легко найдена из соотношения

$$x = \frac{a_0 - a_t}{a_0 - a_\infty} \qquad \text{(XIV, 41)}$$

где a_0 — начальная удельная активность радиоактивного вещества; a_∞ — активность этого вещества после того, как установится равновесие; a_t — то же спустя время t после начала реакции обмена.

Если в обменной реакции осадок — ион или твердое тело — ион принимают участие только те атомы осадка или твердого тела, которые находятся на поверхности, и если коэффициент разделения равен единице, то можно определить массу вещества, способного принять участие в обменной реакции, с помощью следующей пропорции:

$$\frac{g_{\text{поверхн}}}{g_{\text{раствор}}} = \frac{a_0 - a_\infty}{a_\infty} \qquad \text{(XIV, 42)}$$

где $g_{\text{поверхн}}$ — масса вещества, находящегося на поверхности твердого тела и способного приняять участие в реакции обмена; $g_{\text{раствор}}$ — масса этого вещества в растворе.

Масса вещества, находящегося в растворе, может быть найдена путем обычного химического анализа. Поэтому из выражения (XIV, 42) легко определить количество ионов, находящихся на поверхности [величину $g_{\text{поверхн}}\,(N_A/A)$, где N_A — число Авогадро и A — масса 1 *г-иона*], а зная размеры ионов, легко определить, как уже было сказано выше, общую поверхность кристаллов.

Другим примером обменной реакции между осадком и ионом в растворе может служить реакция между осадком хлористого серебра и ионами серебра, к которым подмешан радиоактивный изотоп серебра ^{111}Ag, обозначенный Ag*:

$$AgCl + Ag^{+*} \rightleftarrows \overset{*}{A}gCl + Ag^{+}.$$

В некоторых случаях обмен оказывается возможным не только на поверхности твердого тела, но и в его объеме вследствие диффузионного проникновения ионов из раствора. Такой процесс самодиффузии может привести к равномерному распределению радиоактивного вещества во всей системе твердое тело — жидкость, и, следовательно, рассмотренные выше расчеты будут уже неприменимы.

ГЛАВА XV

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

§ 1. Предмет электрохимии

Электрохимия является разделом физической химии, в котором изучаются законы взаимодействия и взаимосвязи химических и электрических явлений. Основным предметом электрохимии являются процессы, протекающие на электродах при прохождении тока через растворы (так называемые *электродные процессы*). Можно выделить два основных раздела электрохимии: *термодинамику электродных процессов*, охватывающую равновесные состояния систем электрод — раствор, и *кинетику электродных процессов*, изучающую законы протекания этих процессов во времени. Однако электрохимия изучает не только электродные процессы. В этот раздел физической химии нередко включают также теорию электролитов, причем изучаются свойства электролитов, не только связанные с прохождением тока (электропроводность и др.), но и другие свойства электролитов (вязкость, сольватация, химические равновесия и др.). Теорию электролитов можно также рассматривать как часть общего учения о растворах, однако в настоящем курсе она включена в раздел электрохимии.

Электрохимия имеет очень большое значение, так как закономерности электрохимии являются теоретической основой для разработки важных технических процессов — *электролиза* и *электросинтеза*, т. е. получения химических продуктов на электродах при прохождении тока через растворы (получение хлора и щелочей, получение и очистка цветных и редких металлов, электросинтез органических соединений). Важной областью практического применения электролиза является *гальванотехника* (электропокрытие металлами и получение металлических матриц). Другая важная область техники, в основе которой лежат электрохимические процессы, — это создание химических источников тока (электрохимических или так называемых гальванических элементов, в том числе аккумуляторов), в которых химическая реакция используется как источник электрического тока.

Большое развитие получили электрохимические методы химического анализа (электроанализ, кондуктометрия, потенциометрия,

полярография и др.), теория которых также составляет предмет изучения электрохимии.

Возникновение электрохимии как науки связано с именами Гальвани, Вольта и Петрова, которые на рубеже XVIII и XIX веков открыли и исследовали электрохимические (гальванические) элементы. Деви и Фарадей в первые десятилетия XIX века изучали электролиз. Быстрое развитие электрохимии в конце XIX века связано с появлением теории электролитической диссоциации Аррениуса (1887) и с работами Нернста по термодинамике электродных процессов. Теория Аррениуса развита Дебаем и Гюккелем (1923), которые разработали электростатическую теорию.

Для последних десятилетий характерно быстрое развитие электрохимической кинетики, изучение явлений перенапряжения, коррозии, гальванических покрытий и др.

§ 2. Проводники первого и второго рода

Твердые и жидкие проводники, прохождение через которые электрического тока не вызывает переноса вещества в виде ионов, называются *проводниками первого рода.*

Электрический ток в проводниках первого рода осуществляется потоком электронов (*электронная проводимость*). К таким проводникам относятся твердые и жидкие металлы и некоторые неметаллы (графит, сульфиды цинка и свинца).

Вещества, прохождение через которые электрического тока вызывает передвижение вещества в виде ионов (*ионная проводимость*) и химические превращения в местах входа и выхода тока (электрохимические реакции), называются *проводниками второго рода.* Типичными проводниками второго рода являются растворы солей, кислот и оснований в воде и некоторых других растворителях, расплавленные соли и некоторые твердые соли. Как правило, в проводниках второго рода электричество переносится положительными (катионы) и отрицательными (анионы) ионами, однако некоторые твердые соли характеризуются *униполярной* проводимостью, т. е. переносчиками тока в них являются ионы только одного знака — катионы (например, в AgCl) или анионы ($BaCl_2$, $ZrO_2 + CaO$, растворы щелочных металлов в жидком аммиаке).

Деление проводников в зависимости от типа проводимости (электронная или ионная) является условным. Известны твердые вещества со смешанной проводимостью, например β-модификация Ag_2S, ZnO, Cu_2O и др. В некоторых солях при нагревании наблюдается переход от ионной проводимости к смешанной (CuCl). Подобный же переход к смешанной проводимости наблюдается в растворах щелочных и щелочноземельных металлов в жидком аммиаке при увеличении концентрации.

Проводники второго рода называются *электролитами.* Это могут быть, как указано выше, чистые вещества или растворы. Часто электролитами называют вещества, растворы которых проводят электрический ток. Эти растворы называются растворами электролитов. Мы будем пользоваться термином *электролит* в первом смысле, т. е. будем называть так вещество (в чистом виде или раствор), прохождение электрического тока через которое связано с движением ионов, причем на электродах протекают электрохимические реакции, ведущие (обычно, но не обязательно) к разложению растворенного вещества (электролиз).

§ 3. Электрохимические реакции

Электрохимические реакции протекают на границе электрод (проводник первого рода) — электролит (проводник второго рода). Они вызваны невозможностью для электронов — носителей тока в электродах свободно двигаться в электролите. Эти реакции состоят в обмене электронами между электродом и ионами (молекулами) в растворе. На катоде электроны переходят от электрода к иону (или молекуле), на аноде — от иона (молекулы) к электроду, при этом ионы (молекулы) теряют или изменяют свой электрический заряд. Это — первичная электрохимическая реакция, продукты которой нередко вступают в дальнейшие реакции, не связанные непосредственно с переносом тока ионами. Примерами катодных реакций могут служить следующие реакции:

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu \qquad (1)$$

$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+} \qquad (2)$$

$$2H_3O^+ + 2e \longrightarrow H_2\,(г) + 2H_2O \qquad (3)$$

На аноде могут протекать реакции типа

$$4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e \qquad (4)$$

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e \qquad (5)$$

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2(г) + 2e \qquad (6)$$

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad (7)$$

Материал электрода может участвовать в электрохимической реакции [реакция (7)], но может быть и инертным (остальные реакции). В последнем случае на поверхности электрода могут выделяться металлы [реакция (1)] или газы [реакции (3, 4, 6)]. Наконец, электрохимическая реакция может протекать и при отсутствии перехода ионов из раствора к электроду и обратно. В этих случаях перенос электричества осуществляют только электроны, но у поверхности электрода в растворе ионы изменяют свою валентность [реакции (2) и (5)]. Совокупность двух электрохимических реакций, из которых одна протекает на катоде, а

другая — на аноде, дает химическую реакцию электролиза или реакцию, протекающую в электрохимическом элементе:

$$Cu^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow Cu\ (т) + Cl_2 \qquad (1) + (6)$$

$$2H_3O^+ + 2OH^- \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2 + 3H_2O \qquad (3) + {}^1/_2\,(4)$$

или

$$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$$

§ 4. Законы электролиза (законы Фарадея)

Первый закон Фарадея. Количества веществ, превращенных при электролизе, пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит.

Второй закон Фарадея. При прохождении одного и того же количества электричества через различные элетролиты количества различных веществ, испытывающие превращение у электродов (выделение из раствора, изменение валентности), пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ.

При прохождении одного кулона электричества через растворы $AgNO_3$, $CuSO_4$ и H_2SO_4 выделяются 1,118 *мг* серебра, 0,3293 *мг* меди и 0,010446 *мг* водорода. Эти величины называются *электрохимическими эквивалентами*; они прямо пропорциональны химическим эквивалентам. Действительно, выразив приведенные выше величины в граммах и сравнив их с величинами грамм-эквивалентов, получим

$$107{,}870 : 0{,}0011180 = 96\,484$$
$$31{,}77 : 0{,}0003293 = 96\,481$$
$$1{,}00797 : 0{,}000010446 = 96\,494$$

Для выделения или превращения с помощью тока 1 *г-экв* любого вещества необходимо всегда одно и то же количество электричества, называемое *числом Фарадея* (или *фарадеем*). Точно измеренное значение числа Фарадея

$$F = 96\,484{,}52 \pm 0{,}038\ к/г\text{-}экв$$

Таков заряд, несомый одним грамм-эквивалентом ионов любого вида. Умножив это число на z (число элементарных зарядов иона), получим количество электричества, которое несет 1 *г-ион*. Разделив число Фарадея на число Авогадро, получим заряд одного одновалентного иона, равный заряду электрона:

$$e = \frac{96484{,}52}{6{,}022035 \cdot 10^{23}} = 1{,}6021913 \cdot 10^{-19}\ к = 4{,}803249 \cdot 10^{-10}\ ед.\ кол.\ эл.\ СГС$$

Законы, открытые Фарадеем в 1833 г., строго выполняются для проводников второго рода. Наблюдаемые отклонения от законов Фарадея являются кажущимися. Они часто связаны с наличием неучтенных параллельных электрохимических реакций. Например, при электролизе раствора NaCl количества образующихся NaOH и Cl_2 меньше вычисленных по закону Фарадея вследствие частичного образования ионов ClO_3^-, ClO^- и др. Отклонения от закона Фарадея в промышленных установках связаны с утечками тока, потерями вещества при разбрызгивании раствора и т. д.

В технических установках отношение количества продукта, полученного при электролизе, к количеству, вычисленному на основе закона Фарадея, меньше единицы и называется *выходом по току.*

При тщательных лабораторных измерениях для однозначно протекающих электрохимических реакций выход по току равен единице (в пределах ошибок опыта). Закон Фарадея точно соблюдается, поэтому он лежит в основе самого точного метода измерения количества электричества, прошедшего через цепь, по количеству выделенного на электроде вещества. Для таких измерений используют серебряный или медный, а также иодный и газовый *кулометры* (*кулометрия*).

§ 5. Электрические единицы

Сила постоянного тока I, разность потенциалов U и сопротивление R связаны между собой законом Ома:

$$I = \frac{U}{R}$$

Основной электрической единицей в Международной системе единиц (СИ) является ампер (*а*) — сила неизменяющегося тока, который, проходя по двум параллельным прямолинейным проводникам бесконечной длины и ничтожно малого кругового сечения, расположенным на расстоянии 1 *м* один от другого в вакууме, вызывал бы между этими проводниками силу, равную $2 \cdot 10^{-7}$ *н* ($1a = 0{,}1$ абс. эл. ед.). Ампер одновременно является практической единицей измерения силы тока.

Единицей электрического потенциала в Международной системе единиц и практической единицей измерения потенциала является вольт (*в*) — разность электрических потенциалов между двумя точками электрического поля, при перемещении между которыми заряда в 1 *к* совершается работа в 1 *дж* (1 ед. эл. напр. СГС $= 3 \cdot 10^4$ *в*).

Единицей электрического сопротивления в СИ и практической единицей измерения сопротивления является *ом* — это электрическое сопротивление линейного проводника, в котором разность

электрических потенциалов, равная 1 *в*, вызывает ток силой в 1 *а* (1 ед. эк. сопр. СГС $= 9 \cdot 10^{11}$ *ом*) *.

Закон Ома, лежащий в основе определения единицы электрического сопротивления, применим к системе проводников, включающей электролиты, если учитывать и (вычитать) скачки потенциала на границах фаз электрод — раствор и раствор — раствор. Отклонения от закона Ома в электролитах наблюдаются в полях высокой частоты или при очень больших напряженностях поля.

* Определенные выше единицы — ампер, вольт и ом носят также название *абсолютных единиц* (абсолютные ампер, вольт и ом), слегка отличающихся от бывших до недавнего времени (в СССР — до 1948 г.) в употреблении практических *международных единиц*, а именно:

Международный ампер = 0,99985 абсолютного ампера.
Международный вольт — 1,00035 абсолютного вольта.
Международный ом = 1,000500 абсолютного ома.
Международные единицы в настоящее время не применяются.

ГЛАВА XVI

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 1. Основы теории электролитической диссоциации

Для электролитов понижение температуры затвердевания и осмотическое давление значительно больше соответствующих величин для неэлектролитов [см. т. 1, стр. 221 и 229, уравнения (VII, 25) и (VII, 31)]. В уравнение для осмотического давления π Вант-Гофф (1886) ввел эмпирический коэффициент $i > 1$, физический смысл которого будет объяснен ниже:

$$\pi = icRT \qquad \text{(XVI, 1)}$$

Теория электролитической диссоциации была предложена Аррениусом (1884), развившим отдельные высказывания ряда ученых (Клаузиус, Вильямс и др.).

Соли, кислоты и основания при растворении в воде и некоторых других полярных растворителях частично или полностью распадаются (диссоциируют) на ионы. Эти ионы существуют в растворе независимо от того, проходит через раствор электрический ток или нет. Вследствие этого число независимо движущихся частиц растворенного вещества больше, чем при отсутствии диссоциации; понижение температуры затвердевания, осмотическое давление и величины других коллигативных свойств растворов (см. т. I, стр. 233) возрастают прямо пропорционально числу частиц. При уменьшении концентрации диссоциация на ионы (электролитическая диссоциация) по закону действия масс приближается к предельной, т. е. становится практически полной.

Применив к любой обратимой реакции электролитической диссоциации

$$K_{\nu_+}A_{\nu_-} \rightleftarrows \nu_+K^{z+} + \nu_-A^{z-} \qquad \text{(XVI, 2)}$$

(очевидно, что $\nu_+z_+ = \nu_-z_-$) закон действия масс, получим при равновесии

$$K_y = \frac{m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}}{m\left(K_{\nu_+}A_{\nu_-}\right)} \qquad \text{(XVI, 3)}$$

где $K_д$ — константа электролитической диссоциации; m — моляльности ионов и недиссоциированных молекул.

Можно использовать также мольно-объемные концентрации c, но в этом случае константа диссоциации будет иметь другое числовое значение. Введем в качестве меры электролитической диссоциации величину степени диссоциации α, определяемую как долю молекул, распавшихся на ионы (сравн. т. I, гл. VIII, стр. 258). Тогда количества грамм-ионов, получившихся при диссоциации 1 *моль* диссоциирующего вещества, выразятся величинами, написанными под химическими формулами в уравнении (XVI, 2), а выражение для константы диссоциации примет следующий вид:

$$K_D = \frac{m_0^{\nu_+ + \nu_- - 1} \alpha^{\nu_+ + \nu_-}}{1 - \alpha} \qquad \text{(XVI, 4)}$$

где m_0 — моляльность раствора при расчете на полностью недиссоциированное вещество.

В частном случае при $\nu_+ = \nu_- = 1$

$$K_D = \frac{m_0 \alpha^2}{1 - \alpha} \qquad \text{(XVI, 5)}$$

Очевидно, что сумма $\nu_+ + \nu_-$ в уравнении (XVI, 4) равна общему числу ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы. Обозначив эту сумму через ν, из уравнения (XVI, 2) найдем среднее суммарное число частиц (ионов и молекул), образующихся при электролитической диссоциации одной молекулы, которое, очевидно, равно коэффициенту Вант-Гоффа i:

$$i = 1 + (\nu_+ + \nu_- - 1)\,\alpha = 1 + (\nu - 1)\,\alpha \qquad \text{(XVI, 6)}$$

Определив коэффициент Вант-Гоффа i, можно, очевидно, по уравнению (XVI, 6) вычислить степень диссоциации α. При этом должны быть известны коэффициенты уравнения (XVI, 2).

По мере увеличения разведения коэффициент Вант-Гоффа приближается к простому целому числу (2, 3, 4 — в зависимости от числа ионов, образующихся при растворении молекулы вещества) *:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^- \qquad i \longrightarrow 2$$

$$K_2SO_4 \rightleftarrows 2K^+ + SO_4^{2-} \qquad i \longrightarrow 3$$

$$LaCl_3 \rightleftarrows La^{3+} + 3Cl^- \qquad i \longrightarrow 4$$

$$K_4Fe(CN)_6 \rightleftarrows 4K^+ + Fe(CN)_6^{4-} \qquad i \longrightarrow 5$$

* Известно, что ионы не существуют в водном растворе в свободном состоянии, они гидратированы (сольватированы). Уравнения электролитической диссоциации не учитывают этого. Запись уравнений диссоциации с учетом сольватации принципиально более правильна, однако такая запись при отсутствии точных данных о сольватации практически ничего не дает, и поэтому для простоты будем условно писать уравнения для электролитической диссоциации и для ионных реакций в растворах без учета сольватации ионов (кроме иона водорода — гидроксония H_3O^+). Однако о наличии сольватации и о ее важной роли следует всегда помнить.

Таковы основы теории электролитической диссоциации, предложенной Аррениусом в 1887 г. Эта теория большинством химиков (в том числе и Д. И. Менделеевым) была вначале встречена не одобрительно. Ученые считали, что существование в воде таких активных веществ, как свободные хлор и натрий, невозможно. Однако эти возражения были связаны с неправильным перенесением свойств простых веществ на ионы казавшиеся тогда ученым необычной формой существования вещества. Эти возражения вскоре отпали, но в дальнейшем выяснились другие недостатки первоначальной теории Аррениуса, которые заставили впоследствии (1912—1925) существенно пересмотреть теорию электролитов. Однако исходные положения первоначальной теории справедливы и поныне.

§ 2. Причины электролитической диссоциации

Твердые вещества, при растворении которых в воде и других полярных растворителях, образуются электролиты, являются, как правило, кристаллическими телами, имеющими ионные или близкие к ионным решетки. В чисто ионных решетках не существует молекул вещества, и кристалл любой величины можно рассматривать как одну огромную молекулу. Ионы противоположных знаков, составляющие такую решетку, связаны между собой большими электростатическими силами. При переходе ионов в раствор энергии электростатического взаимодействия ионов в решетке противопоставляется энергия взаимодействия ионов с дипольными молекулами растворителя, который втягивает ионы решетки в раствор. При этом ионы окружаются молекулами растворителя, образующими вокруг иона сольватную (в частном случае —гидратную) оболочку. Энергия взаимодействия ионов различных знаков, перешедших в раствор и окруженных сольватными оболочками, уменьшается по сравнению с энергией их взаимодействия в решетке (при равных расстояниях r между ионами) обратно пропорционально диэлектрической проницаемости растворителя D в соответствии с законом Кулона *:

$$E = -\frac{z_1 z_2 e^2}{Dr}$$

где z_1 и z_2 — число элементарных зарядов катиона и аннона; r — расстояние между катионом и анионом.

* Закон Кулона применим при любых расстояниях между точечными зарядами в вакууме. Представление о точечных зарядах допустимо при больших расстояниях между ионами. При высоких концентрациях расстояния между ионами малы, и следует учитывать распределение зарядов внутри иона. Кроме того, поскольку диэлектрическая проницаемость D является статистически средней макроскопической характеристикой электрических свойств диэлектрика, она неточно отражает их, если пространство между соседними ионами мало и заполнено небольшим количеством молекул растворителя. Поэтому приведенная форма закона Кулона не совсем точна в применении к концентрированным электролитам.

Если энергия взаимодействия ионов с растворителем становится соизмеримой с энергией ионов, колеблющихся около состояния равновесия в кристаллической решетке, то происходит растворение с диссоциацией.

Надо помнить при этом, что при растворении должен уменьшиться изобарный потенциал G системы, а внутренняя энергия (и энтальпия) может как уменьшаться, так и увеличиваться (отрицательная и положительная теплоты растворения). Изменения энергии при гидратации свободных газообразных ионов — это большие отрицательные величины (см. т. I, рис. II, 2) *.

Взаимодействие дипольных молекул растворителя с элементами кристаллической решетки может привести к образованию электролита даже при растворении веществ, имеющих молекулярную решетку, решетку промежуточного типа или находящихся в газообразном состоянии (атомы в молекулах газа связаны ковалентно).

Теория Аррениуса возникла на основе теории разбавленных растворов Вант-Гоффа, который рассматривал растворы как идеальные газы, и явилась развитием последней.

Из сказанного ясно, что для осуществления электролитической диссоциации определяющую роль играет взаимодействие ионов с растворителем (в водных растворах — гидратация, в общем случае — сольватация). На важное значение гидратации ионов впервые указали И. А. Каблуков (1891) и В. А. Кистяковский (1888—1890). Они положили начало развитию теории электролитов в направлении, которое указывал Д. И. Менделеев, т. е. объединили так называемую сольватную теорию и физическую теорию Вант-Гоффа — Аррениуса **.

Связь между диэлектрической проницаемостью D растворителя и его способностью образовывать растворы, проводящие электрический ток, отмечалась давно. Вода, диэлектрическая проницаемость которой $D = 81$ при 18 °С, а также HCN ($D = 107$ при 25 °С) и HCOOH ($D = 57{,}0$ при 25 °С) принадлежат к растворителям, вызывающим сильную диссоциацию. Низшие спирты и кетоны, уксусная кислота, пиридин имеют диэлектрические проницаемости в пределах 20—35 и также способны образовывать электролиты, хотя и в меньшей степени, чем вода.

Кроме величины диэлектрической проницаемости важное значение имеет взаимодействие молекул растворителя с молекулами растворенного вещества. Это взаимодействие нередко приводит к образованию новых молекул или молекулярных комплексов, которые в данном растворителе способны диссоциировать на ионы.

---

* Об энергии взаимодействия ионов с растворителем — энергии сольватации — см. гл. XVI, § 9.

** О взглядах Менделеева на растворы см. т. I, гл. V, § 4.

Как было указано, при растворении веществ с ионными и сильно полярными решетками ионы не образуются, так как они уже существуют в решетке. Растворитель в этих случаях лишь разделяет и отделяет друг от друга противоположно заряженные ионы. Этот процесс существенно отличается от ионизации в газах, где при столкновении молекул газа с быстро движущимися частицами электрон выбивается из молекулы и образуется положительно заряженный ион. Поэтому термин *электролитическая диссоциация* в применении к рассмотренному выше процессу растворения ионных кристаллов в полярных растворителях характеризует этот процесс как распад кристаллического вещества на ионы, движущиеся в растворе независимо и образующие раствор, проводящий ток, т. е. электролит. Термин *ионизация* менее правилен, так как этот процесс ничего общего с ионизацией в газах не имеет. Следует помнить, что электролитическая диссоциация является следствием воздействия полярных молекул растворителя на ионный кристалл (или на неполярную молекулу), поэтому образующиеся ионы неизбежно вступают в тесное взаимодействие с молекулами растворителя (сольватация) и далеко не свободны в этом смысле.

§ 3. Недостатки теории Аррениуса

В теории электролитов очень важным является вопрос о распределении ионов в растворе. По первоначальной теории электролитической диссоциации, основанной на физической теории растворов Ванг-Гоффа, считалось, что ионы в растворах находятся в состоянии беспорядочного движения, следовательно в состоянии, подобном газообразному. Этим обстоятельством объяснялась возможность применения законов для газообразного состояния к электролитам.

Однако представление о беспорядочном распределении ионов в растворе не соответствуют действительности, так как они не учитывают электростатического взаимодействия между ионами. Электрические силы проявляются на относительно больших расстояниях, и в сильных электролитах, где диссоциация велика, а концентрация ионов значительна и расстояния между ними невелики, электростатическое взаимодействие между ионами настолько сильно, что оно не может не сказываться на характере их распределения. Возникает тенденция к упорядоченному распределению, аналогичному распределению ионов в ионных кристаллах, где каждый ион окружен ионами противоположного знака.

Таким образом, распределение ионов будет определяться соотношением электростатической энергии и энергии хаотического движения ионов. Оказывается, что эти энергии сравнимы по величине, поэтому реальное распределение ионов в электролите является промежуточным между беспорядочным и упорядоченным. В этом заключается своеобразие, специфичность электролитов и трудности, возникающие при создании теории электролитов, так как прежде всего необходимо выяснить характер распределения ионов.

Электростатические силы стремятся установить такое распределение, при котором каждый ион окружен только ионами противоположного знака, но этому противодействует хаотическое движение ионов, приводящее к беспорядочному распределению. Эти

противоположные тенденции приводят к тому, что около каждого иона образуется своеобразная ионная атмосфера, в которой преобладают ионы противоположного (по сравнению с центральным ионом) знака.

Теория Аррениуса не учитывала этого обстоятельства, и многие выводы этой теории оказались в противоречии с опытом. Аррениус предполагал, что взаимодействие ионов в растворе не влияет на их распределение и движение, которые остаются хаотическими, как и в смесях идеальных газов. Исходя из этого, он утверждал, что свойства отдельных ионов в растворе не зависят от концентрации, а некоторые свойства раствора в целом пропорциональны числу ионов (или общему числу частиц растворенного вещества). Так, электропроводность раствора по Аррениусу должна быть пропорциональна числу ионов и может служить мерой степени диссоциации.

Однако при значительных концентрациях ионов их электростатическое взаимодействие, как уже указывалось, должно приводить к взаимному притяжению (т. е. к уменьшению свободы их движения). Так, скорость движения ионов в электрическом поле при данной разности потенциалов будет уменьшаться по мере увеличения концентрации вследствие взаимного притяжения ионов противоположных знаков. Это притяжение действует как дополнительное трение, поэтому электропроводность не может сама по себе служить однозначной мерой степени диссоциации, и для сильно диссоциирующих электролитов, особенно при больших концентрациях, ошибка будет значительной.

По классической теории Аррениуса при $m = 0{,}01 \div 0{,}1$ степень диссоциации сильных электролитов $\alpha = 0{,}75 \div 0{,}95$. Вычисляемые отсюда константы диссоциации резко изменяются с концентрацией, т. е. не являются константами. Степень диссоциации, вычисленная по электропроводности, существенно отличается от найденной для концентрированных электролитов по уравнению (XVI, 6). Имеются и другие факты, указывающие на то, что степень диссоциации сильных электролитов значительно выше вычисляемой по теории Аррениуса. Так, каталитическое действие ионов гидроксония (H_3O^+) в сильных электролитах изменяется пропорционально общей концентрации растворенного вещества, что указывает на независимость степени диссоциации от концентрации.

На спектрах поглощения комбинационного рассеяния растворов солей, даже концентрированных, нет линий и полос, которые можно было бы приписать недиссоциированным молекулам, хотя концентрация последних по закону действия масс должна была быть достаточной, чтобы их можно было обнаружить. Многие другие свойства разбавленных растворов сильных электролитов, например теплоемкость, рефракция, теплота реакции, могут быть более или менее точно вычислены как аддитивные, исходя из

соответствующих величин для ионов и растворителя без учета недиссоциированных молекул.

Эти факты явно противоречат положениям классической теории электролитической диссоциации, которая, следовательно, применима лишь к слабым электролитам. К ним применимо уравнение (XVI, 5) с поправками, отражающими зависимость α от активностей ионов. Слабыми называются электролиты с $\alpha \leqslant 0{,}05$.

Недостатки теории Аррениуса заставляли ученых искать новые основы теории сильных электролитов, и уже в 1894 г. Ван-Лаар указал на необходимость учитывать электростатические силы в электролите, а Сезерленд (1902), Ганч (1906) и Бьеррум (1906) выдвинули гипотезу о полной диссоциации (ионизации) сильных электролитов. В дальнейшем Бьеррум, Мильиер (1912) и Гош (1918) пытались на основе этой гипотезы создать новую теорию сильных электролитов, но безуспешно. Основы электростатической теории электролитов были заложены несколько позднее (1923) работами Дебая и Гюккеля.

§ 4. Активность и коэффициент активности электролитов

Активность растворенной соли a_2 может быть определена по давлению пара, температуре затвердевания, по данным о растворимости; рассчитывается она теми же способами, которые кратко изложены в т. I (гл. VI и VII). Специфическим и в то же время наиболее удобным методом определения активности и коэффициентов активности электролитов является метод э. д. с. (электродвижущих сил). Все методы определения активности соли и упомянутые выше уравнения приводят к величине, характеризующей реальные термодинамические свойства растворенной соли в целом, независимо от того, диссоциирована она или нет. Однако в общем случае свойства различных ионов неодинаковы, и в принципе можно ввести и рассматривать термодинамические функции отдельно для ионов различных видов, используя практический коэффициент активности γ' см. т. I, стр. 195—199, уравнения (VI, 24) и (VI, 31б)]:

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^0 + RT \ln a_+ = \mu_+^0 + RT \ln m_+ + RT \ln \gamma'_+ \\ \mu_- &= \mu_-^0 + RT \ln a_- = \mu_-^0 + RT \ln m_- + RT \ln \gamma'_- \end{aligned} \qquad \text{(XVI, 7)}$$

где γ'_+ и γ'_- — коэффициенты активность при концентрациях, равных моляльности m, т. е. так называемые практические коэффициенты активности *.

Но термодинамические свойства различных ионов не могут быть определены порознь из опытных данных без дополнительных допущений. При использовании любых методов измеряемые изменения термодинамических свойств затрагивают всегда большое число частиц, в данном случае ионов, и при этом всех ионов, составляющих данное вещество. Мы же можем измерить только

* Об использовании различных мер концентрации и об отношениях между коэффициентами активности, соответствующими этим мерам концентрации, см. т. I, гл. VI, § 8, стр. 199—201.

средние термодинамические величины для ионов, на которые распадается молекула этого вещества.

Выясним связь между средними величинами химического потенциала и активности для соли и величинами потенциалов и активности для ионов разного типа, определяемую уравнениями (XVI, 7). Пусть электролитическая диссоциация соли происходит по уравнению

$$A_{\nu_+}B_{\nu_-} = \nu_+ A^{z_1+} + \nu_- B^{z_2-}$$

где ν_+ и ν_- — числа катионов и анионов; z_1 и z_2 — число их зарядов.

Изменения химических потенциалов компонентов раствора при изменении его состава и постоянстве давления и температуры связаны между собой уравнением Гиббса — Дюгема [см. т. I, стр. 162, уравнение (V, 12)]. Используем высказанное выше предположение о полной диссоциации сильных электролитов. В дальнейшем мы сумеем применить выводимые здесь соотношения и к слабым электролитам с учетом их неполной диссоциации.

Можно считать раствор одной соли состоящим из двух веществ — растворителя (1) и растворенной соли (2) — и написать:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \qquad \text{(а)}$$

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 = 0 \qquad \text{(б)}$$

где n_1 и n_2 — числа молей компонентов соответственно растворителя и растворенного вещества.

Если взято 1000 *г* растворителя, то $n_1 = 1000/M_1$, а $n_2 = m$ — моляльность, и уравнение (а) приобретает вид

$$\frac{1000}{M_1} d \ln a_1 + m d \ln a_2 = 0 \qquad \text{(XVI, 8)}$$

Считая, с другой стороны, что раствор состоит из растворителя, катионов и анионов, для раствора в 1000 *г* растворителя получим

или

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1000}{M_1} d\mu_1 + m_+ d\mu_+ + m_- d\mu_- = 0 \\ &\frac{1000}{M_1} d \ln a_1 + m_+ d \ln a_+ + m_- d \ln a_- = 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XVI, 9)}$$

Изменение значения μ_1 растворителя не зависит от того, рассматриваем ли мы соль как одну составную часть раствора или считаем катионы и анионы отдельными составными частями. Это ясно хотя бы из уравнения

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^\circ}$$

аналогичного уравнению (VI, 3) (см. т. I, стр. 175), где p_1 зависит от концентрации раствора (эксперимент), но не от того, как

рассматривается растворенное вещество. Поэтому первые члены в уравнениях (XVI, 8) и (XVI, 9) равны между собой. После вычитания уравнения (XVI, 8) из уравнения (XVI, 9) получим

$$m_+ d \ln a_+ + m_- d \ln a_- - m d \ln a_2 = 0 \qquad \text{(XVI, 10)}$$

Из уравнения диссоциации соли видно, что при полной диссоциации

$$m_+ = \nu_+ m; \quad m_- = \nu_- m \qquad \text{(XVI, 11)}$$

Подставив выражение (XVI, 11) в уравнение (XVI, 10), получим

$$\nu_+ d \ln a_+ + \nu_- d \ln a_- - d \ln a_2 = 0$$

или

$$d \ln \frac{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}{a_2} = 0$$

$$\frac{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}{a_2} = \text{const} \qquad \text{(XVI, 12)}$$

Стандартные состояния для нахождения величин активностей определяются так:

$$\left.\begin{array}{l} \lim a_+ \longrightarrow m_+ = \nu_+ m \\ \lim a_- \longrightarrow m_- = \nu_- m \end{array}\right| \text{ при } m \longrightarrow 0 \qquad \text{(XVI, 12a)}$$

Активность a_2 растворенной соли как компонента раствора можно определить по уравнению (XVI, 8), не рассматривая диссоциации ее. Стандартное состояние для активности a_2 выбирается так, чтобы в уравнении (XVI, 12) постоянная была равна единице. Тогда

$$a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_2 \qquad \text{(XVI, 13)}$$

Так как нет методов экспериментального определения значения a_+ и a_- в отдельности, то вводят среднюю ионную активность $a_\pm$, определяемую соотношением

$$a_\pm \equiv \left(a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} \qquad \text{(XVI, 14)}$$

Здесь $\nu = \nu_+ + \nu_-$, и из уравнений (XVI, 13) и (XVI, 14) имеем

$$a_\pm^{\nu} = a_2 \qquad \text{(XVI, 15)}$$

Таким образом, мы имеем две величины, характеризующие активность растворенной соли. Первая из них — это *мольная активность*, т. е. активность соли, определяемая независимо от диссоциации, которая находится теми же экспериментальными методами и по тем же формулам, что и активность компонентов в неэлектролитах. Второй величиной является *средняя ионная активность* $a_\pm$. Обе величины однозначно связаны уравнением (XVI, 15).

В дальнейшем мы будем пользоваться в основном средней ионной активностью $a_\pm$. Криоскопия и метод, основанный на определении давления пара, позволяют получить значение a_2, а значение $a_\pm$ находят по уравнению (XVI,15).

Введем теперь *коэффициенты активности ионов* γ'_+ и γ'_-, *среднюю ионную моляльность* $m_\pm$ и *средний ионный коэффициент активности* $\gamma'_\pm$:

$$a_+ = \gamma'_+ m_+; \quad a_- = \gamma'_- m_-; \quad m_\pm = \left(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} = \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} m \quad \text{(XVI, 16)}$$

Подставив в уравнение (XVI,14) выражения для a_+ и a_- [по уравнению (XVI, 16)] и использовав условия (XVI, 12а), получим

$$a_\pm \equiv \left(\gamma_+'^{\nu_+} \gamma_-'^{\nu_-}\right)^{1/\nu} \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} m \equiv \gamma'_\pm m_\pm \quad \text{(XVI, 17)}$$

Очевидно

$$\gamma'_\pm = \left(\gamma_+'^{\nu_+} \gamma_-'^{\nu_-}\right)^{1/\nu} \quad \text{(XVI, 17а)}$$

Величина $\gamma'_\pm$ является важной характеристикой отклонения раствора соли от идеального состояния.

Таким образом основные величины связаны соотношениями

$$a_\pm = \gamma'_\pm m_\pm = \gamma'_\pm \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu} m = L\gamma'_\pm m \quad \text{(XVI, 18)}$$

где $L = \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}$ и для солей каждого определенного типа валентности является величиной постоянной.

В растворах-электролитах, как и в растворах-неэлектролитах [см. т. I, стр. 199—200 уравнения (VI, 31)—(VI, 33)], могут быть использованы следующие активности и коэффициенты активности:

$\gamma_\pm = \dfrac{a_{\pm x}}{x_\pm}$ — рациональный коэффициент активности (практически не применяется);

$\gamma'_\pm = \dfrac{a_{\pm m}}{m_\pm}$ — практический коэффициент активности (средний моляльный);

$f_\pm = \dfrac{a_{\pm c}}{c_\pm}$ — средний мольный коэффициент активности.

Последние два коэффициента связаны следующими соотношениями:

$$\ln \gamma'_\pm = \ln f_\pm + \ln\left(\frac{\rho}{\rho_0} - \frac{cM_2}{1000\rho_0}\right)$$

$$\ln f_\pm = \ln \gamma'_\pm + \ln \frac{\rho_0 [M_1 + (M_2 - M_1)\, x]}{\rho M_1 (1 - x)}$$

где M_1 и M_2 — молекулярные веса; ν — число ионов при диссоциации молекулы; ρ и ρ_0 — плотности соответственно раствора и растворителя.

Различия между $\gamma_\pm$, $\gamma'_\pm$ и $f_\pm$ приобретают существенное значение при изучении растворов в различных растворителях, в том числе смешанных, для которых ϱ и M_1 являются величинами переменными.

В табл. XVI, 1 приведены числовые значения величины L для солей, диссоциирующих на ионы различных валентностей.

Таблица XVI, 1. **Значения в уравнении (XVI, 18) для солей различных валентных типов**

Валентный тип соли (валентности катиона и аниона)	Соль	$\nu_\pm$	$L=\left(\frac{\nu_+\nu_-}{\nu_+\nu_-}\right)^{1/\nu}$
1—1; 2—2; 3—3	KCl, $ZnSO_4$ $LaFe(CN)_6$	$(\nu_+\nu_-)^{1/2}$	1
2—1	$CaCl_2$	$(\nu_+\nu_-^2)^{1/3}$	1,588
1—2	Na_2SO_4	$(\nu_+^2\nu_-)^{1/3}$	1.588
3—1	$LaCl_3$	$(\nu_+\nu_-^3)^{1/4}$	2,279
1—3	$K_3Fe(CN)_6$	$(\nu_+^3\nu_-)^{1/4}$	2,279
4—1	$Th(NO_3)_4$	$(\nu_+\nu_-^4)^{1/5}$	3,031
1—4	$K_4Fe(CN)_6$	$(\nu_+^4\nu_-)^{1/5}$	3,031
3—2	$Al_2(SO_4)_3$	$(\nu_+^2\nu_-^3)^{1/5}$	2,561

Основными методами измерения величины $\gamma_\pm$ являются криоскопический (см. т. I, гл. VII, § 8) и метод э. д. с., о котором будет сказано в гл. XXII, § 1.

Многочисленные исследования (особенно школы Льюиса) показали, что кривая зависимости среднего ионного коэффициента активности от концентрации раствора (моляльности) имеет минимум. Если изображать зависимость в координатах $\lg\gamma'_\pm - \sqrt{m}$, то для разбавленных растворов зависимость оказывается линейной. Наклон прямых, соответствующих предельному разбавлению (предельных прямых), одинаков для солей одного валентного типа (одно-одновалентные, двух-одновалентные соли и т. д. (рис. XVI, 1 и XVI, 2). Присутствие в растворе других солей изменяет коэффициент активности данной соли, смещая его по кривой вправо (см. рис. XVI, 1 или XVI, 2). Чем больше заряд ионов добавляемой соли, тем сильнее она влияет на величину $\gamma'_\pm$ другой соли. Суммарное влияние смеси солей в растворе на коэффициент активности каждой из них охватывается общей закономерностью, если суммарную концентрацию всех солей в растворе выразить через *ионную силу*.

Ионной силой I (или *ионной крепостью*) раствора называется полусумма произведений концентрации каж-

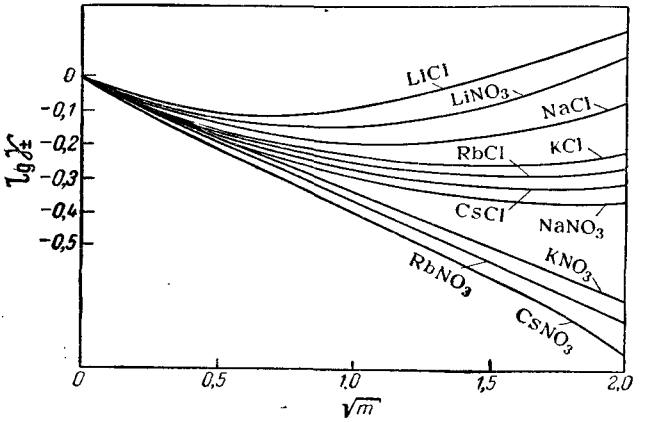


Рис. XVI, 1. Средние коэффициенты активности 1 — 1-электролитов при 25 °С.

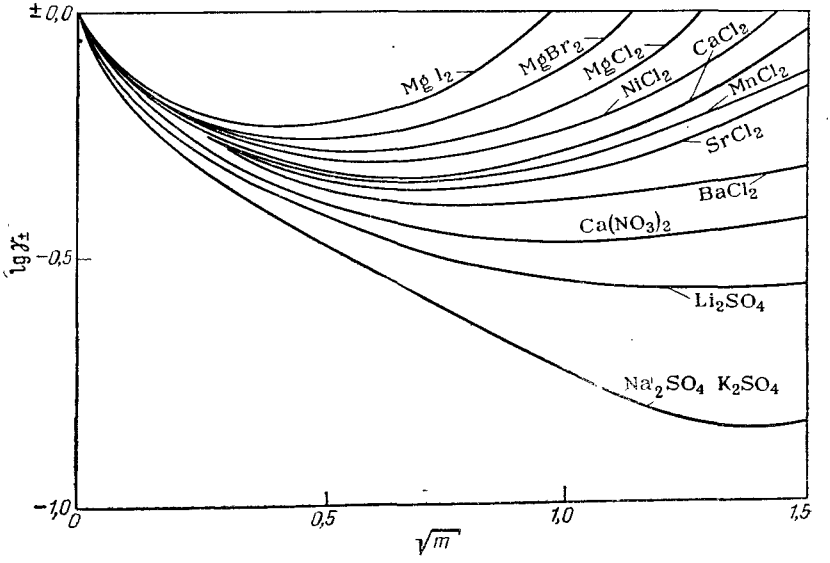


Рис. XVI, 2. Средние коэффициенты 1 — 2- и 2 — 1-валентных электролитов при 25 °С.

дого иона на квадрат числа его зарядов z (валентности), взятая для всех ионов данного раствора.

Если использовать моляльности как меру концентрации, то ионная сила раствора I определяется выражением

$$I = \frac{1}{2}\sum_i m_i z_i^2 \qquad \text{(XVI, 19)}$$

где i — индексы нонов всех солей в растворе.

Так как для каждого нона $m_i = \nu_i m_k$ (где m_k — моляльность соли), то для данной соли

$$m_+ z_+^2 + m_- z_-^2 = (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) m_k = 2 s_k m_k$$

и в сумму I входит моляльность каждой соли m_k, умноженная на множитель $s_k = 1/2(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2)$, постоянный для диссоциирующих веществ данного валентного типа. Поэтому ионную силу раствора, определяемую выражением (XVI, 19), удобнее вычислять по уравнению

$$I = \frac{1}{2}\sum_k 2 s_k m_k = \sum_k s_k m_k$$

Величины s_k для солей разных валентных типов приведены в табл. XVI, 2.

Таблица XVI, 2. **Значения s_k для солей различных валентных типов**

Валентный тип соли (валентности катнона и аннона)	Соль	s_k
1—1	NaCl	1
2—2	$ZnSO_4$	4
3—3	$LaFe(CN)_6$	9
1—2; 2—1	Na_2SO_4; $BaCl_2$	3
3—1; 1—3	$LaCl_3$; $K_3Fe(CN)_6$	6
4—1; 1—4	$Th(NO_3)_4$; $K_4Fe(CN)_6$	10
3—2	$La_2(SO_4)_3$	15

Льюис и Рендалл открыли *эмпирический закон ионной силы* *: средний ионный коэффициент активности $\gamma_\pm$ диссоциирующего на ионы вещества является универсальной функцией ионной силы I раствора, т. е. в растворе с данной ионной силой все диссоциирующие на ионы вещества имеют коэффициенты активности, не зависящие от природы и кон-

* Теоретическое обоснование закоиа ионной силы будет дано ииже (стр. 386—388).

центрации данного вещества, но зависящие от числа и валентности его ионов.

Этот закон точен лишь при очень малых концентрациях ($m \leqslant \leqslant 0{,}02$); уже при умеренных концентрациях он верен лишь приблизительно.

На рис. XVI, 3 показана величина $\lg \gamma'_{\pm}$ для соляной и бромистоводородной кислот в растворах галогенидов щелочных металлов. Для одно-одновалентных электролитов $s = 1$ и $I = \sum_k m_k$, и

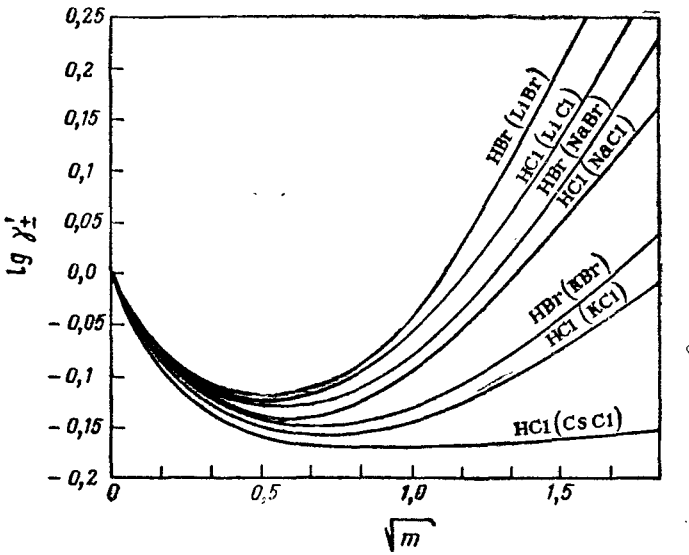


Рис. XVI, 3. Средние коэффициенты активности соляной и бромистоводородной кислот в растворах галогенидов щелочных металлов при 25 °С.

на рис. XVI, 3 приведены величины $\lg \gamma'_{\pm}$ как функции корня квадратного из суммарной моляльности раствора. Мы видим, что зависимость $\lg \gamma'_{\pm} = f(\sqrt{m})$ приблизительно линейна при малых значениях m и не зависит от природы соли в пределах данного валентного типа. Из сказанного ясно, что закон ионной силы отражает при небольших суммарных концентрациях суммарное взаимодействие ионов раствора с учетом их валентности.

§ 5. Статистическая теория электролитов (теория Дебая и Гюккеля). Потенциал ионной атмосферы

Для статистической теории электролитов исходным является следующее положение: ионы распределены в объеме раствора (в каждый данный момент) не хаотически,

а в соответствии с законом кулоновского взаимодействия их. Из этого положения методом статистической физики найдено распределение ионов различных знаков вокруг каждого отдельного иона. Таким образом, открыто существование *ионной атмосферы* (*ионного облака*), имеющейся вокруг каждого иона и состоящей из ионов противоположного центральному иону знака. Это статистически неравномерное распределение в пространстве электрических зарядов разных знаков связано с потенциальной энергией их взаимного притяжения, входящей как слагаемое в величину изобарного потенциала раствора. Поэтому, рассчитав энергию взаимного притяжения ионов, можно лучше понять все термодинамические свойства электролитов и вычислить ряд свойств разбавленных электролитов.

Естественно, что электростатическая энергия взаимного притяжения ионов имеет большое значение и для кинетических свойств ионов (например, для электропроводности электролитов), о чем будет сказано в гл. XVII.

В кратком изложении основ статистической (электростатической) теории электролитов будет сначала дан вывод формулы для электрического потенциала ионной атмосферы, а затем рассмотрены вытекающие из этой формулы уравнения для средних коэффициентов активности в электролитах.

Потенциал электрического поля ψ_m вокруг какого-либо иона складывается из потенциала ψ, определяемого зарядом этого центрального иона, и из потенциала ψ_a ионной атмосферы вокруг центрального иона:

$$\psi_m = \psi + \psi_a$$

Нашей задачей является найти с помощью уравнений электростатики величины ψ и ψ_m и затем определить потенциал ионной атмосферы ψ_a.

Рассмотрим статистическое распределение ионов в растворе с диэлектрической проницаемостью D вокруг какого-либо одного иона, который избран в качестве центрального. Пусть это будет катион с зарядом ε. Вокруг этого иона имеется электрическое поле с шаровой симметрией. Потенциал поля в каждой точке есть функция расстояния r точки от центрального иона.

По закону Кулона потенциал ψ_r, т. е. энергия перемещения единичного положительного заряда в точку r из бесконечности, равен

$$\psi_r = -\int_{\infty}^{r} f\,dr = -\int_{\infty}^{r} \frac{\varepsilon}{Dr^2}\,dr = \frac{\varepsilon}{Dr} \qquad \text{(XVI, 20)}$$

где $f = -\dfrac{d\psi_r}{dr}$ — напряженность поля.

При перемещении положительного заряда ε из бесконечности в точку r энергия его увеличивается на $\varepsilon\psi_r = \varepsilon^2/Dr$; для отрицательного заряда — ε изменение энергии равно $-\varepsilon^2/Dr$.

Найдем суммарный потенциал ψ_m в любой точке пространства вокруг центрального иона. Этот суммарный потенциал определяется плотностью зарядов в данной точке и создается как центральным ионом, который считается неподвижным, так и остальными ионами, которые беспорядочно движутся. Если распределение электрического заряда в пространстве изменяется непрерывно от точки к точке, то зависимость потенциала поля от координат точки выражается уравнением Пуассона *:

$$\Delta\psi_m \equiv \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -4\pi\frac{\rho}{D} \qquad \text{(XVI, 21)}$$

где ρ — плотность заряда, непрерывно распределенного в поле; Δ — оператор Лапласа, символизирующий дифференцирование функции, как указано в уравнении (XVI, 21).

Найдем теперь распределение плотности заряда ρ в объеме раствора вокруг центрального иона, связав эту величину со значением суммарного потенциала поля ψ_m в каждой точке раствора.

Количества положительных и отрицательных ионов, находящихся в элементе объема dV, расположенном на расстоянии r от иона, создающего поле, будут (в соответствии с законом распределения Больцмана) равны

$$N_A n_+ dV = N_A \bar{n}_+ e^{-\varepsilon\psi_m/kT} dV \text{ и } N_A n_- dV = N_A \bar{n}_- e^{+\varepsilon\psi_m/kT} dV \qquad \text{(XVI, 22)}$$

где $\bar{n}_{+,-}$ — средняя концентрация ионов данного сорта в растворе, т. е. среднее число грамм-ионов в 1 $см^3$; n_+ и n_- — фактические концентрации соответственно катионов и анионов в данном элементе объема; N_A — число Авогадро; ψ_m — потенциал поля в элементе объема dV.

Плотность заряда, равная сумме зарядов, создаваемых всеми ионами, определяется при помощи уравнения (XVI, 22):

$$\rho = \sum_i z_i e \bar{n}_i N_A e^{-z_i e\psi_m/kT} \qquad \text{(XVI, 23)}$$

где e — величина элементарного заряда (заряд электрона), который может быть положительным или отрицательным; z_i — число зарядов i-того иона.

Если имеются только одновалентные положительные и отрицательные ионы, то

$$\bar{n}_+ = \bar{n}_- = \bar{n};\ \rho = N_A \bar{n} e\left(e^{-e\psi_m/kT} - e^{e\psi_m/kT}\right) = 2N_A \bar{n} e \operatorname{sh}\frac{e\psi_m}{kT}$$

* Распределение заряда в электролите не является непрерывным, если рассматриваются малые элементы объема, содержащие небольшое количество ионов. Используя уравнение Пуассона, мы сглаживаем микроскопическую прерывность поля в электролите, что допустимо, поскольку конечной целью является изучение макроскопических свойств.

Подставив выражение (XVI, 23) для ρ в уравнение Пуассона (XVI, 21), получим

$$\Delta\psi_m = -\frac{4\pi e}{D}\sum_i z_i \bar{n}_i N_A e^{-z_i e\psi_m/kT} \qquad \text{(XVI, 24)}$$

Поле вокруг иона обладает сферической симметрией, поэтому можно заменить координаты x, y, z в выражении (XVI, 21) одной координатой r, т. е. перейти к сферическим координатам. При этом следует помнить, что потенциал ψ_m зависит только от радиуса r и не зависит от угловых координат. После перехода к сферическим координатам получим

$$\Delta\psi_m = \frac{1}{r^2}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{\partial\psi_m}{\partial r}\right) = -\frac{4\pi e}{D}\sum_i z_i \bar{n}_i N_A e^{-z_i e\psi_m/kT} \qquad \text{(XVI, 24a)}$$

Разложим показательную функцию в правой части уравнений (XVI, 24) и (XVI, 24а) в ряд:

$$e^{-ez_i\psi_m/kT} = 1 - \frac{ez_i\psi_m}{kT} + \frac{e^2 z_i^2 \psi_m^2}{2k^2T^2} \qquad \text{(XVI, 25)}$$

Если $ez_i\psi_m \ll kT$, то ряд быстро сходится и можно ограничиться двумя первыми членами его. Очевидно, это правильно для достаточно высоких температур и разбавленных растворов, где ψ_m для ионов, расположенных вокруг центрального иона, невелико вследствие больших значений r. Подставим в уравнение (XVI, 24а) вместо показательной функции выражение (XVI, 25)

$$e\sum z_i \bar{n}_i N_A e^{-ez_i\psi_m/kT} = N_A\sum z_i \bar{n}_i e\left(1 - \frac{ez_i\psi_m}{kT}\right) \qquad \text{(XVI, 25a)}$$

В электронейтральном растворе $\sum z_i \bar{n}_i e = 0$* и первый член правой части уравнения (XVI, 25а) исчезает. Уравнение (XVI, 24а) приобретает вид

$$\Delta\psi_m = \frac{1}{r^2}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_m}{dr}\right) = \frac{4\pi e^2 N_A}{DkT}\sum_i z_i^2 \bar{n}_i \psi_m \qquad \text{(XVI, 26)}$$

Введем обозначение

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi e^2 N_A}{DkT}\sum_i z_i^2 \bar{n}_i \qquad \text{(XVI, 27)}$$

Величина $\varkappa^2$ зависит от концентрации раствора и температуры, но не зависит от потенциала **. Величина $\varkappa$ имеет размерность об-

* Поскольку под знаком Σ будут стоять члены с z_i^2, второй член не обратится в нуль.

** Физический смысл величины $\varkappa^2$ будет рассмотрен ниже.

ратной длины. Уравнение (XVI, 26) принимает вид

$$\Delta\psi_m = \frac{1}{r^2}\cdot\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_m}{dr}\right) = \varkappa^2\psi_m \qquad \text{(XVI, 28)}$$

После интегрирования дифференциального уравнения второго порядка (XVI, 28) имеем

$$\psi_m = c_1\frac{e^{-\varkappa r}}{r} + c_2\frac{e^{\varkappa r}}{r} \qquad \text{(XVI, 29)}$$

Из условия $r = \infty$, $\psi_m = 0$ получаем: $c_2 = 0$. Теперь определим c_1, считая, что растворы являются сильно разбавленными. Тогда расстояния между ионами очень велики по сравнению с радиусами ионов и ионы можно рассматривать как точки. Точечный ион с зарядом ez, удаленный в бесконечно разбавленном растворе от других ионов, имеет потенциал $\psi = ez/Dr$ [см. уравнение (XVI, 20)]. Для очень малых значений r вблизи точечного иона потенциал ψ_m из выражения (XVI, 29) должен совпадать с ψ, т. е. при $r \to 0$

$$\psi_m = c_1\frac{e^{-\varkappa r}}{r} = \frac{ez}{Dr}$$

Отсюда $c_1 = \frac{ez}{D}$

$$\psi_m = \frac{ez}{D}\cdot\frac{e^{-\varkappa r}}{r} \qquad \text{(XVI, 30)}$$

При $r > 0$ величина ψ_m является суммой потенциала ψ самого иона и потенциала ψ_a ионной атмосферы. Следовательно

$$\psi_a = \psi_m - \psi = \frac{ez}{D}\cdot\frac{e^{-\varkappa r}}{r} - \frac{ez}{Dr} = -\frac{ez}{D}\left(\frac{1 - e^{-\varkappa r}}{r}\right) \qquad \text{(XVI, 31)}$$

Выразим теперь плотность заряда ρ через $\Delta\psi_m$ из уравнения (XVI, 21), используя выражения (XVI, 28) и (XVI, 30):

$$\rho = -\frac{D\,\Delta\psi_m}{4\pi} = -\frac{D\varkappa^2\psi_m}{4\pi} = -\frac{\varkappa^2 ez}{4\pi}\cdot\frac{e^{-\varkappa r}}{r} \qquad \text{(XVI, 32)}$$

Проинтегрировав ρ по всему объему (расстояние r от центрального иона изменяется от 0 до ∞), получим суммарный заряд поля вокруг одного иона:

$$\int_0^\infty \rho 4\pi r^2\,dr = -\varkappa^2 ez\int_0^\infty re^{-\varkappa r}\,dr = -ez$$

Таким образом, заряд ионной атмосферы вокруг одного иона равен заряду центрального иона с противоположным знаком. Исходя из уравнения (XVI, 27), напишем выражение для $1/\varkappa$, подставив

в него вместо n_i концентрацию c_i, выраженную в грамм-ионах на литр ($\bar{n}_i = c_i/1000$). Тогда

$$\frac{1}{\varkappa} = \sqrt{\frac{DkT}{8\pi e^2}} \frac{\sqrt{\frac{1000}{N_A}}}{\sqrt{\frac{1}{2}\sum_i z_i^2 c_i}} \qquad \text{(XVI, 33)}$$

Величину $1/2 \sum_i z_i^2 c_i$ назовем *ионной силой* (ионной крепостью) раствора и обозначим ее через I', которая отличается от величины I в уравнении (XVI, 19) [об их различии сказано ниже, см. уравнение (XVI, 46)]

$$I' \equiv \frac{1}{2}\sum_i c_i z_i^2 \qquad \text{(XVI, 34)}$$

Величина I' характеризует суммарную концентрацию всех ионов в растворе с учетом различия в энергиях их взаимодействия, пропорциональных квадрату чисел зарядов z_i. Таким образом

$$\frac{1}{\varkappa} = \sqrt{\frac{k1000}{8\pi e^2 N_A}} \sqrt{\frac{DT}{I'}} \qquad \text{(XVI, 35)}$$

Под первым корнем собраны постоянные величины; если подставить их значения, то получим

$$\frac{1}{\varkappa} = K\sqrt{\frac{DT}{I'}} = 1{,}988 \cdot 10^{-10}\sqrt{\frac{DT}{I'}} \qquad \text{(XVI, 36)}$$

Как видно из уравнения (XVI, 33), величина $\varkappa$ является функцией состава раствора, его диэлектрической проницаемости и температуры. Эта величина характеризует изменение плотности ионной атмосферы ρ вокруг центрального иона с увеличением расстояния r от этого иона. Величина $1/\varkappa$ имеет размерность длины. Чем меньше величина $\varkappa$, тем медленнее плотность зарядов ρ в ионной атмосфере изменяется с увеличением r.

Можно определить (неточно) величину $1/\varkappa$ как эффективный радиус ионной атмосферы *.

Заменим ионную атмосферу вокруг центрального иона сферой с зарядом $-ze$ и потенциалом ψ_a, эквивалентным потенциалу ионной атмосферы. Очевидно, радиус такой воображаемой сферы будет увеличиваться с ростом величины $1/\varkappa$.

Диэлектрическая проницаемость D воды при 18 °С равна 81,3; приняв $c = 0{,}01$, получим величину $1/\varkappa$, равную, в зависимости от количества зарядов ионов, от $25 \cdot 10^{-8}$ до $100 \cdot 10^{-8}$ *см*.

---

* Формально величина $1/\varkappa$ отвечает расстоянию вдоль прямой от центрального иона, на котором плотность ионной атмосферы уменьшается приблизительно в e раз.

§ 6. Работа образования ионной атмосферы. Электростатическая энергия электролита

Теперь можно найти потенциальную энергию взаимодействия ионов в растворе, которая определяется взаимным электростатическим притяжением ионов. Эта энергия является слагаемым в выражении для изобарного потенциала раствора.

Упростим выражение (XVI, 31) для потенциала ионной атмосферы ψ_a, разложив показательную функцию в ряд и ограничившись одним членом разложения

$$\psi_a = -\frac{ez}{D}\varkappa \qquad \text{(XVI, 37)}$$

Пусть заряд каждого иона ez образуется увеличением переменного заряда ε от 0 до ez.

Положив $\varepsilon' = e\alpha z$, будем увеличивать заряд ε' от 0 до $ez = \varepsilon$ путем непрерывного увеличения множителя α от 0 до 1. Дифференциал заряда равен

$$d\varepsilon' = ez\, d\alpha$$

Из уравнения (XVI, 27) видно, что при $\varepsilon' = e\alpha z$ величина $\varkappa'$ меньше, чем $\varkappa$, и определяется уравнением

$$\varkappa' = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N_A}{DkT}} \cdot \sqrt{\sum z_i^2 \alpha^2 \cdot n_i} = A\alpha \sqrt{\sum z_i^2 n_i} = \alpha\varkappa$$

Таким образом, значение $\varkappa'$ также увеличивается с возрастанием α. Теперь, используя выражение (XVI, 37), выразим величину потенциала ионной атмосферы φ'_a при переменном ε':

$$\psi'_a = -\frac{e\alpha z}{D}\varkappa' = -\frac{e\alpha^2 z}{D}\varkappa \qquad \text{(XVI, 38)}$$

Изменение энергии взаимодействия ионной атмосферы с центральным ионом сорта i по мере изменения его заряда, т. е. работу создания ионной атмосферы *, можно записать так:

$$dE_i = \psi'_a\, d\varepsilon' = -\frac{\alpha^2 e^2 z_i^2}{D}\varkappa\, d\alpha \qquad \text{(XVI, 39)}$$

Проинтегрировав выражение (XVI, 39), получим энергию образования ионной атмосферы:

$$E_i = -\int_0^1 \frac{e^2 z_i \varkappa \alpha^2\, d\alpha}{D} = -\frac{e^2 z_i^2 \varkappa}{3D} \qquad \text{(XVI, 40)}$$

* Электростатическая энергия $E_{эл}$ системы составляет часть ее свободной энергии (изохорного или изобарного потенциала), так как изменение $E_{эл}$ равно работе G заряжения фиксированных в пространстве частиц или взаимно направленного перемещения уже заряженных частиц при постоянных p и T.

Величина E_i относится к одному иону и его ионной атмосфере. Учитывая, что $\bar{n}_i$ — число грамм-ионов в 1 *см*^{3}, умножим выражение (XVI, 40) на $\bar{n}_i N_A$ и для всех ионов в растворе получим

$$E_{эл} = \sum n_i N_A E_i = -\frac{e^2 N_A}{3D} \sum_i \bar{n}_i z_i^2 \varkappa \qquad \text{(XVI, 41)}$$

Подставив в уравнение (XVI, 41) равенство $\bar{n}_i = c_i/1000$ и выражение (XVI, 34), получим

$$E_{эл} = -\frac{e^2 2N_A}{3D} \sum \frac{c_i z_i^2 \varkappa}{2 \cdot 1000} = -\frac{2}{3} \frac{e^2 N_A}{D \cdot 1000} I' \varkappa \qquad \text{(XVI, 42)}$$

$E_{эл}$ в уравнениях (XVI, 41), (XVI, 42) — это электростатическая часть изобарного потенциала, рассчитанная для 1 *см*^{3} раствора, содержащего по $\bar{n}_i N_A$ ионов или $\bar{n}_i$ *г-ионов* каждого сорта i (или c_i *г-ионов* на 1 *л* раствора).

Энергия создания ионной атмосферы является сложной функцией концентрации раствора, от которой зависят также I' и $\varkappa$. Энергия заряжения центрального иона тоже входит в величину изобарного потенциала раствора, однако она прямо пропорциональна заряду иона, а при расчете на определенный объем раствора — прямо пропорциональна числу ионов, т. е. массе (само ψ не зависит от концентрации). Поэтому при дальнейшем нахождении химического потенциала, т. е. при дифференцировании по массе, эта энергия дает постоянное, независимое от концентрации слагаемое, включаемое в μ^{0i}, которое мы не учитываем.

§ 7. Коэффициенты активности электролитов

Предельно разбавленные растворы характеризуются тем, что теплоты разведения в этих растворах равны нулю, а коэффициенты активности постоянны и могут быть приравнены единице [см. т. I, стр. 197 уравнение (VI, 27)]. Прибавление растворителя не изменяет энергии предельно разбавленного раствора электролита, так как все ионы удалены один от другого настолько, что энергия их взаимодействия практически постоянна (не зависит от разбавления). С другой стороны, все ионы в таком растворе полностью сольватированы и энергия взаимодействия ионов с молекулами растворителя также постоянна. В таком предельно разбавленном растворе для ионов i-го типа

$$\mu_{i,\text{ пред. разб}} = f(T) + RT \ln m_i = \mu_i^{\infty} + RT \ln m_i \qquad \text{(XVI, 43)}$$

Следовательно, в предельно разбавленном растворе величина μ_i линейно связана с логарифмом моляльности m_i. Предположим, что

отклонение от уравнения (XVI, 43) для более концентрированных растворов обусловлено только электростатическим взаимодействием ионов при их сближении. Это предположение справедливо только для разбавленных растворов (хотя и более концентрированных, чем предельно разбавленные). Величина γ_i' в таких растворах не равна единице, и уравнение (XVI, 43) примет вид

$$\mu_i = \mu_i^\infty + RT \ln a_i = \mu_i^\infty + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i' \qquad \text{(XVI, 44)}$$

$$\mu_i = \mu_{i,\text{ пред. разб}} + RT \ln \gamma_i'$$

$$RT \ln \gamma_i' = \mu_i - \mu_{i,\text{ пред. разб}}$$

Здесь $\mu_{i,\text{ пред. разб.}}$ соответствует воображаемому предельно разбавленному раствору с той же моляльностью m_i, которую имеет рассматриваемый реальный раствор с ионным коэффициентом активности γ_i'. Очевидно, разность $\mu_i - \mu_{i,\text{ пред. разб}}$ равна доле электростатической энергии $E_{\text{эл}}$, приходящейся на 1 *моль* компонента *i*. В соответствии с определением μ как производной изобарного потенциала G по массе, для нахождения $\mu_i - \mu_{i,\text{ пред. разб}}$ надо выражение (XVI, 42) для электростатической энергии продифференцировать по числу молей компонента *i*. Предварительно необходимо выяснить связь между $\varkappa$ и $\bar{n}_i$. Продифференцируем выражение (XVI, 27) по $\bar{n}_i$:

$$2\varkappa \frac{\partial \varkappa}{\partial \bar{n}_i} = \frac{4\pi e^2 N_A z_i^2}{DkT} = \frac{\varkappa^2 z_i^2}{\sum \bar{n}_i z_i^2}$$

Отсюда

$$\frac{\partial \varkappa}{\partial \bar{n}_i} = \frac{z_i^2}{2\sum_i \bar{n}_i z_i^2} \varkappa$$

Теперь продифференцируем уравнение (XVI, 41) по $\bar{n}_i$:

$$\left(\frac{\partial E_{\text{эл}}}{\partial \bar{n}_i}\right)_V = -\frac{e^2 z_i^2 N_A}{3D}\varkappa - \frac{e^2 z_i^2 N_A \varkappa}{6D} = -\frac{e^2 z_i^2 N_A}{2D}\varkappa \qquad \text{(XVI, 45)}$$

Подставим в (XVI, 45) выражение для $\varkappa$ из уравнения (XVI, 35):

$$\left(\frac{\partial E_{\text{эл}}}{\partial \bar{n}_i}\right)_V = -\frac{e^2 z_i^2 N_A}{2D} \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A}{k1000}} \sqrt{\frac{I'}{DT}} = -\frac{e^3 z^2 N_A}{D^{3/2} T^{1/2}} \sqrt{\frac{2\pi N_A}{k1000}} \cdot \sqrt{I'}$$

(XVI, 45а)

Левая часть уравнения (XVI, 45а) — это производная электростатической энергии 1 $см^3$ раствора по числу грамм-ионов сорта

l, т. е. это электростатическая часть химического потенциала компонента i.

Для возможности сравнения с уравнением (XVI, 44), где мерой концентрации является моляльность m_i, необходимо преобразовать выражение (XVI, 34) для ионной силы I', подставив (см. т. I, стр. 161)

$$c_i = \frac{m_i \cdot 1000\rho}{1000 + m_i M_i}$$

где ρ — плотность раствора, $г/см^3$.

Для достаточно разбавленных растворов при $m_i M_i \ll 1000$

$$c_i = m_i \rho_0$$

где ρ_0 — плотность чистого растворителя.

Подставив последнее выражение в уравнение (XVI, 34), получим

$$I' = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \rho_0 = I\rho_0 \qquad \text{(XVI, 46)}$$

Символом I обозначаем ионную силу, выраженную через моляльность m_i; $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$. Мы видим, что в разбавленных водных растворах, где $\rho \approx \rho_0 \approx 1$, $I' = I$. Следует помнить, что для неводных растворов величины $I' \neq I$.

Для сравнения выражения (XVI, 45а), в котором полагаем $I' = I$, с уравнением (XVI, 44) разделим выражение (XVI, 45а) на RT. Тогда

$$\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial E_{эл}}{\partial \bar{n}_i}\right)_V = \ln \gamma_i' = -\frac{e^3 z_i^2}{D^{3/2} T^{3/2} k^{3/2}} \sqrt{\frac{2\pi N_A}{1000}} \cdot \sqrt{I'}$$

Отсюда

$$\lg \gamma_i' = -\frac{1{,}823 \cdot 10^6 z_i^2}{(DT)^{3/2}} \sqrt{I'} \qquad \text{(XVI, 47)}$$

Для вещества $M_{\nu_+} N_{\nu_-}$, диссоциирующего по уравнению

$$M_{\nu_+} N_{\nu_-} = \nu_+ M_+^z + \nu_- N_-^z$$

в соответствии с определением среднего ионного коэффициента активности (XVI, 17а) имеем

$$\lg \gamma_\pm' = \frac{\nu_+ \lg \gamma_+' + \nu_- \lg \gamma_-'}{\nu_+ + \nu_-} \qquad \text{(XVI, 47а)}$$

Подставив в уравнение (XVI, 47) это выражение, получим *

$$\lg \gamma'_{\pm} = -\frac{1{,}823 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} \left(\frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\nu_+ + \nu_-} \right) \sqrt{I'} =$$

$$= -\frac{1{,}823 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} z_+ z_- \sqrt{I'} = -Az_1 z_2 \sqrt{I'} \quad \text{(XVI, 48)}$$

Если $T = 298\,°C$, то D для чистой воды равна 78,25 и, следовательно, $A = 0{,}5117$.

Как видно из электростатической теории электролитов, зависимость $\lg \gamma'_{\pm}$ от корня квадратного из ионной силы является линейной. Это было подтверждено многочисленными экспериментальными исследованиями электролитов с очень малыми концентрациями. Из всего сказанного следует, что уравнение (XVI, 48) справедливо лишь для сильно разбавленных растворов, так как при выводе уравнения для потенциала ионной атмосферы были сделаны некоторые существенные математические упрощения и физические предположения. Уравнение (XVI, 48) называется *предельным уравнением Дебая — Гюккеля, или первым приближением теории Д—Г* для $\gamma'_{\pm}$. Коэффициент A зависит от температуры непосредственно и через диэлектрическую проницаемость D. Проверка предельного уравнения Дебая — Гюккеля при малых концентрациях (малые значения I') показала, что это уравнение хорошо отражает зависимость наклона прямой $\lg \gamma'_{\pm} = f(\sqrt{I'})$ от произведения $z_1 z_2$ для солей разных валентных типов, а также отражает зависимость наклона прямой от диэлектрической проницаемости различных растворителей (если D не слишком мала).

Для больших концентраций предельное уравнение (XVI, 48) должно быть усложнено. Допуская, что ионы являются точечными зарядами, мы приходим к серьезным ошибкам уже при $m = 0{,}1$, когда $1/\varkappa \approx 2 \cdot 10^{-8}$ *см*, т. е. радиус ионной атмосферы соизмерим с размерами ионов. Учитывая невозможность бесконечного сближения ионов, Дебай и Гюккель ввели поправку в выражения для потенциала ионной атмосферы [см. уравнение (XVI, 37)]:

$$\psi_a = -\frac{ez_m}{D} \varkappa \frac{1}{1 + a\varkappa} \quad \text{(XVI, 49)}$$

где a имеет размерность длины и может быть условно названо *средним эффективным диаметром ионов*. Точно определить

* Выражение в скобках преобразуется следующим образом. Для электронейтральной молекулы $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$. В числителе дроби заменяем $\nu_+ z_+$ на $\nu_- z_-$ и наоборот:

$$\frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{\nu_+ + \nu_-} = \frac{\nu_- z_- z_+ + \nu_+ z_+ z_-}{\nu_+ + \nu_-} = \frac{(\nu_- + \nu_+) z_+ z_-}{\nu_+ + \nu_-} = z_+ z_-$$

физический смысл этой величины трудно в связи с рядом допущений, поэтому фактически a есть эмпирическая постоянная теории.

Для вывода более точного уравнения для электростатической энергии ионов вместо уравнения (XVI, 37) используем выражение (XVI, 49). Затем найдем уточненное выражение для $\lg \gamma'_{\pm}$. Тогда вместо уравнения (XVI, 48) получим

$$\lg \gamma'_{\pm} = -\frac{Az_1z_2\sqrt{I'}}{1 + Ba\sqrt{I'}} \qquad \text{(XVI, 50)}$$

Коэффициент B слегка изменяется с температурой. Для водных растворов он равен $(0{,}32 \div 0{,}33)\,10^8$. Так как средний диаметр

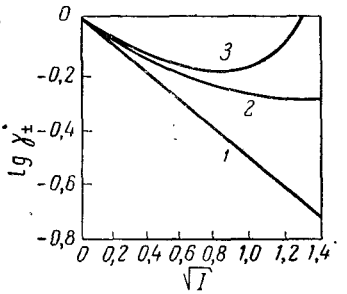


Рис. XVI, 4. Зависимости $\lg \gamma'$ от $\sqrt{I}$, рассчитанные по уравнениям Дебая — Гюккеля различной сложности:
1 — уравнение (XVI, 48); *2* — уравнение (XVI, 50); *3* — уравнение (XVI, 52).

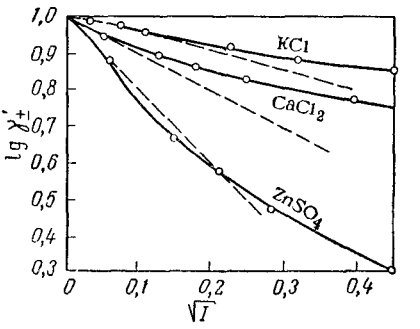


Рис. XVI, 5. Предельное уравнение Дебая — Гюккеля и опытные величины $\gamma'_{\pm}$.

ионов равен $(3 \div 4)\,10^{-8}$ *см*, то произведение Ba для водных растворов близко к единице. При небольших значениях I' произведение Ba в знаменателе выражения (XVI, 50) можно принять равным единице. Для водных растворов $I' = I$, поэтому

$$\lg \gamma'_{\pm} = -\frac{Az_1z_2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \qquad \text{(XVI, 51)}$$

Подбираемые эмпирически величины a уравнения (XVI, 49) обычно имеют значения одного порядка с диаметром ионов в кристаллических решетках, но часто они больше этих диаметров, иногда меньше или даже отрицательны. Для учета поляризации дипольных молекул растворителя вокруг ионов растворенного вещества (что равноценно уменьшению диэлектрической проницаемости D вблизи иона) в предельное уравнение Дебая — Гюккеля (XVI, 48) введена еще одна поправка (член CI).

Получается уравнение Гюккеля:

$$\lg \gamma'_{\pm} = -\frac{Az_1z_2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI \qquad \text{(XVI, 52)}$$

Константа C подбирается эмпирически.

На рис. XVI, 4 показаны зависимости $\lg \gamma'_{\pm}$ от $\sqrt{I}$ при различных значениях A, Ba и C. Прямая *1* соответствует предельному уравнению Дебая — Гюккеля (XVI, 48), кривая *2* — уравнению (XVI, 50), а кривая *3* — уравнению (XVI, 52). Линейность зависимости $\lg \gamma'_{\pm}$ от $\sqrt{I}$ при малых концентрациях видна на рис. XVI, 5. Наклоны прямых (при $I \to 0$) различны для солей различных валентных типов (1 — 1, 1 — 2, 2 — 2).

Уравнение (XVI, 52) выведено путем внесения поправок в предельное уравнение Дебая — Гюккеля (XVI, 48). Более последовательным было бы уточнение вывода уравнения (XVI, 26) путем использования нескольких членов разложения в ряд показательной функции для потенциала [см. уравнения (XVI, 24), и (XVI, 25)]. Получающиеся при этом уравнения очень сложны, а результаты расчетов не удовлетворяют требованиям термодинамики. Поэтому уравнение (XVI, 52) и подобные ему уравнения широко используются.

Создание статистической теории электролитов является шагом вперед по сравнению с первоначальной теорией электролитической диссоциации Аррениуса. Она учитывает электростатическое взаимодействие ионов и позволяет количественно охарактеризовать зависимость коэффициентов активности ионных веществ в растворе и электропроводность этих растворов от концентрации при больших разбавлениях.

Сложность точных математических решений затрудняет применение электростатической теории к более концентрированным растворам, но она развивается в этом направлении. Основным недостатком электростатической теории является то, что почти не учитывается взаимодействие ионов с молекулами растворителя. Использование диэлектрической проницаемости как макроскопической характеристики раствора не позволяет учесть электрическое взаимодействие ионов с дипольными молекулами растворителя на малых расстояниях. Этот недостаток также ограничивает применимость теории Дебая — Гюккеля областью разбавленных растворов, в которых взаимодействие каждого иона с молекулами растворителя проявлено полностью и остается практически неизменным при дальнейшем уменьшении концентрации (разбавлении).

В последнее время теория растворов получила более совершенную математическую основу в виде метода Н. Н. Боголюбова, на основании которого теория электролитов успешно развивается.

§ 8.* Ионные пары и ионные тройники

Уравнения электростатической теории для коэффициента активности, а также для электропроводности выведены в предположении о полной диссоциации сильных электролитов. Пользуясь основными исходными положениями электростатической теории, можно ввести представление об *ионных парах*, которые в некоторых отношениях подобны недиссоциированным молекулам. Эти представления впервые были развиты В. К. Семенченко (1922) и независимо от него разработаны Бренстедом (1926).

Ионная пара образуется, когда катион и анион сближаются на расстояние, меньшее известного критического расстояния q, определяемого равенством

$$q = \frac{z_1 z_2 e^2}{2DkT}$$

Потенциальная энергия двух противоположно заряженных ионов на этом расстоянии равна $2kT$, при этом кинетическая энергия недостаточна для

преодоления взаимного притяжения; ионы остаются связаиными в пáру, которая не участвует в электропроводности, хотя и не является иастоящей молекулой. Можно подсчитать число ионов, которые иаходятся вокруг иона противоположиого зиака между критическим расстоянием q и расстоянием наибольшего сближения. Таким способом определяется число ионных пар, степень их диссоциации и константа диссоциации иоиных пар по закону действия масс. В воде при 25 °С для одно-одиовалентного электролита критическое расстояние невелико (q = = 3,57 Å), число ионных пар очень мало, имеется почти полиая диссоциация. Для ионов с большими зарядами, а также в растворителях с небольшой диэлектрической проницаемостью величина q имеет бóльшие значения и ассоциация увеличивается. Ассоциация зависит также от радиуса ионов и растет с уменьшеиием этого радиуса (т. е. с увеличеиием расстояиия наибольшего сближения). Так, в растворах $LaFe(CN)_6$ в смешанных растворителях, диэлектрическая проницаемость которых $D \leqslant 57$, констаита диссоциации ионных пар уменьшается с уменьшеиием D в количественном согласии с теорией. Это падение константы лежит в пределах от 10^{-3} до 10^{-5}. В растворе с $m = 0{,}01$ степень диссоциации ионных пар по мере уменьшеиия D изменяется от 0,3 до 0,03; число ионных пар очень велико. В водных растворах с $D = 81$ содержание иоиных пар при малых концентрациях составляет доли процента.

Развивая представления об ионных парах, можно рассмотреть образование тройников и квадруполей (четверных образований). Тройники получаются при сближении ионной пары с третьим ионом:

$$B^-A^+ + B^- = [B^-A^+B^-]^-$$
$$A^+B^- + A^+ = [A^+B^-A^+]^+$$

Возможность образования ионного тройника определяется не только энергетическими условиями, но и взаимным расположением сближающихся частиц.

Квадруполи образуются из ионных пар:

$$2[A^+B^-] = \begin{bmatrix} A^+B^- \\ B^-A^+ \end{bmatrix}$$

Представление о тройииках и теория равновесий тройииков используются для объясиения аномальных кривых электропроводности. В растворах с иевысокой диэлектрической проницаемостью (смеси вода — диоксаи) удается путем обработки данных по электропроводиости установить иаличие ионных пар и тройников, их концентрации и константы диссоциации. Установлено наличие таких образований, как $BaCl^+$, $AgCl_2^-$, $LiCl_2^-$, даже в водных растворах.

Различие между настоящими и комплексными ионами и ионными парами и тройниками, по-видимому, довольно тонкое и в ряде случаев трудио определимое. Комплексиые ионы должны давать особые лиини в спектрах комбинационного рассеяния, а для типичиых иоиных пар этих линий не должно быть.

§ 9.* Взаимодействие иоиов с молекулами растворителя

Сложные молекулярные взаимодействия в электролитах до настоящего времеии далеко не выяснены, и молекулярное строение электролитов до сих пор трактуется по-разному. Чтобы дать некоторое представление о состояиии этого вопроса, остановимся на различных точках зрения.

При растворении веществ, имеющих ионные кристаллические решетки, в жидкостях с высокими диэлектрическими проницаемостями ионы, составляющие поверхностный слой решетки, и дипольные молекулы растворителя взаимио притягиваются, причем сила притяжения F может быть выражена уравнением

$$F = -\frac{\mu_1 e_2}{r^3} \qquad \text{(XVI, 53)}$$

где μ_1 — дипольный момент молекулы растворителя; e_2 — заряд иона; r — расстояние между ионом и ближайшим к нему концом диполя.

Уравнение (XVI, 53) легко выводится на основании закона Кулона, но оно справедливо только для расстояний r, достаточно больших по сравнению с длиной диполя.

В процессе растворения в результате притяжения происходит сближение ионов с соседними молекулами растворителя, причем потенциальная энергия их уменьшается и выделяется теплота. Растворение сопровождается сжатием, которое можно рассматривать как уплотнение растворителя вокруг ионов и образование около каждого иона слоя более тесно связанных с ионом молекул растворителя. Этот процесс называется *сольватацией*.

Воздействие иона на ближайшие молекулы растворнтеля которые теряют при этом независимое поступательное движение и движутся вместе с ионом как единая кинетическая единица, целесообразно называть *первичной сольватацией**. Совокупность этих молекул составляет *сольватную оболочку. Вторичная сольватация* — это воздействие нона на более удаленные молекулы растворителя, отражающееся на структуре растворителя в целом и на макроскопических свойствах раствора.

Особый характер носит сольватация протона. Первую стадию взаимодействия протона с растворителем следует рассматривать как химическую реакцию. Образующиеся ионы называются лионнями:

$$\left.\begin{aligned} &H^+ + H_2O = H_3O^+ \text{ — гидроксоний} \\ &H^+ + C_2H_5OH = C_2H_5OH_2^+ \text{ — этоксоний} \end{aligned}\right\} \text{ лионии}$$

Образовавшиеся ионы лнония сольватируются дальше подобно другим нонам.

Рассмотрим некоторые явления, сопровождающие растворение ионов. Суммарное изменение того или иного свойства раствора по сравнению со свойствами совокупности чистых компонентов (например, воды н соли) в пересчете на постоянную массу раствора или растворителя, конечно, увеличивается по мере повышения концентрации ионов. Однако при расчете изменения свойства на единицу массы растворенного вещества (например, на 1 *моль*) наиболее заметно изменяются свойства сильно разбавленных растворов. Это легко понять, так как в этих условиях расстояния между ионами достаточно велики и другие ионы не влияют на воздействие данного иона на растворитель, которое проявляется полностью. При повышении концентрации воздействие отдельных ионов на данный участок растворителя начинает перекрываться и частично нейтрализоваться. Растет «конкуренция ионов за растворитель», и эффект в расчете на 1 *моль* растворенного вещества уменьшается.

Объемный эффект растворения. Кажущийся объем 1 *моль* растворенного вещества ψ_2 в растворе вычисляют в предположении, что растворитель не сжнмается прн растворении соли

$$V = n_1 v_1^0 + n_2 \psi_2 \qquad \text{(XVI, 54)}$$

где n_1 и n_2 — числа молей соответственно раствора н растворителя; V — объем раствора; v_1^0 — объем 1 *моль* чнстого растворителя.

На самом деле практически несжимаемыми являются ионы. Сравнивая объем 1 *моль* соли в кристалле с кажущимся объемом ионов 1 *моль* этой солп в растворе, можно определить сжатие растворителя в пересчете на 1 *моль* растворенной соли. В табл. XVI, 3 приводятся велнчины мольных объемов соли в крнсталлнческом состоянии v_2^0 н кажущихся мольных объемов ψ_2^∞ соли в водных

* Молекулы сольватной оболочкн сохраняют колебательное движение преимущественно в радиальном направлении, круговое движение в оболочке и ограниченное вращательное движение.

растворах при бесконечном разбавлении. Разность этих величин $\psi_2^\infty - v_2^0$ равна изменению объема раствора при растворении 1 *моль* соли в бесконечно большом количестве воды.

Величины $\psi_2^\infty - v_2^0$ отрицательны и свидетельствуют о сжатии раствора электролита при его образовании. В отдельных случаях сжатие так велико, что уже сама величина ψ_2^∞ отрицательна; это значит, что сжатие больше объема твердой соли, а объем воды, взятой для растворения, больше объема полученного раствора.

Таблица XVI, 3. **Кажущиеся объемы растворенных солей и мольные расширения при растворении**

Соль	Объемы, *см³/моль*			Соль	Объемы, *см³/моль*		
	v_2^0	ψ_2^∞	$\psi_2^\infty - v_2^0$		v_2^0	ψ_2^∞	$\psi_2^\infty - v_2^0$
$CuSO_4$	44,27	—4,9	—49,2	$K_2Cr_2O_7$	109,3	92,45	—16,85
$MgSO_4$	45,12	—1,7	—46,8	$NH_4C_2H_3O_2$	71,83	60,72	—11,11
K_2CO_3	56,93	8,55	—48,38	NaCl	27,02	16,28	—10,74
NaOH	18,78	—3,75	—22,53	LiCl	20,50	17,02	— 3,48

Сжатие электролитов легко понять как проявление *электрострикции*. Так называется наблюдаемое на опыте сжатие диэлектриков в электрическом поле. Это явление противоположно пьезоэлектрическому эффекту. Очевидно, сжатие растворителя особенно велико вблизи поверхности иона, где электрическое поле достигает огромных величин, сжатие убывает в участках растворителя, более удаленных от иона. Используя теорию электрострикции, можно рассчитать распределение эффективного дополнительного давления вокруг иона; этим давлением можно заменить электростатические силы так, чтобы возникало то же сжатие растворителя. Это давление на расстояниях от центра иона, лежащих между 0,8 и 12 Å, изменяется от $5 \cdot 10^3$ до 0,5 *бар* (1 *бар* $= 10^5$ *н/м²* $\approx$ 1 *атм*). Расчет сжатия под этими давлениями с учетом поляризации дает величины одного порядка с опытными.

Теплоемкость электролитов. Теплоемкость растворов электролитов, так же как и объем, меньше аддитивной величины, т. е. теплоемкость растворителя при растворении диссоциирующего вещества уменьшается. Это уменьшение соответствует тому, которое имело бы место при отсутствии сольватирующего воздействия ионов на растворитель, но при наличии градиента давления вокруг ионов, указанного выше. Известно, что рост давления вызывает при комнатных температурах сильное уменьшение теплоемкости воды.

Энергия (теплота) сольватации. Энергия сольватации ионов может быть вычислена путем сопоставления мольных величин энергии ионной решетки U * и теплоты растворения соли $Q_р$. Разность этих величин равна теплоте растворения свободных (газообразных) ионов на 1 *моль* вещества (теплота сольватации $Q_с$)

$$Q_с = -U + Q_р \qquad \text{(XVI, 55)}$$

Теплота растворения может быть положительной или отрицательной в зависимости от типа соли, $Q_с$ всегда отрицательна, т. е. при сольватации теплота выделяется.

---

* Энергией ионной решетки U называется убыль энергии при изотермическом образовании решетки из идеальных ионных газов. Это величина порядка сотен килокалорий на моль (см. т. I, гл. II, § 3).

В табл. XVI, 4 приведены теплоты сольватации Q_c некоторых солей в воде и спиртах.

Таблица XVI, 4. **Теплоты сольватации Q_c некоторых солей в воде и спиртах (по Мищенко)**

Соль	Q_c, *ккал/моль*		
	в воде	в метаноле	в этаноле
LiCl	—213	—216	—217
NaCl	—186	—189	—
NaBr	—175	—179	—178
NaI	—134	—170	—169
KI	—144	—	—148

Термодинамические расчеты энтропии растворителя в растворе показывают, что энтропия воды уменьшается при растворении в ней ионов (при малых концентрациях). Этот факт также соответствует представлению о том, что ионы связывают молекулы воды в первичную сольватную оболочку (увеличение упорядоченности распределения молекул вызывает уменьшение энтропии) *.

В сильных электролитах при больших разведениях многие величины, характеризующие свойства растворенных веществ, оказываются аддитивно складывающимися из соответствующих свойств ионов. Такими величинами являются кажущийся объем соли, теплота гидратации, сжимаемость и некоторые другие. Это естественно, поскольку при полной диссоциации соли в разбавленном растворе свойства одних ионов никак не влияют на взаимодействие других ионов с растворителем. Однако представление того или иного измеренного (вернее, вычисленного по результатам измерений) термодинамического свойства растворенной соли как суммы свойств ионов этой соли и нахождение величины слагаемых этой суммы невозможно без использования какого-либо более или менее произвольного предположения. Теплоты (энергии) гидратации отдельных ионов могут быть получены из вычисленных по уравнению (XVI, 55) теплот гидратации солей, если предположить, что энергии гидратации ионов K^+ и Cl^- одинаковы (с учетом различия в ориентировке молекул воды около аниона и катиона). Другой метод определения теплоты гидратации заключается в подборе аддитивных слагаемых таким образом, чтобы величины энергий сольватации ионов линейно зависели от величин, обратных радиусам ионов. Вычисленные разными способами теплоты гидратации того или другого иона полуколичественно согласуются между собой. Теплоты гидратации одновалентных ионов имеют величины порядка 70—120 *ккал/г-ион*, двухвалентных — 300—500 *ккал/г-ион*, трехвалентных — 600—1200 *ккал/г-ион*. Теплота полной гидратации протона равна 260 *ккал/г-ион*.

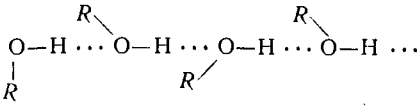
Молекулярная структура водных растворов. Ознакомимся теперь с некоторыми основными результатами экспериментального изучения молекулярной структуры полярных растворителей и ионных растворов. Основными экспериментальными методами являются рентгеноструктурный анализ, изучение спектров поглощения и другие оптические методы.

По Берналу и Фаулеру, каждая молекула воды связана с четырьмя другими молекулами (тетраэдрическая конфигурация) водородной связью.

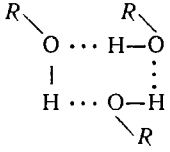
Между молекулами имеется пустое пространство в виде канала значительного диаметра. Возможны не только кольцевые структуры, подобные только что разобранным, но и цепи дипольных молекул.

* При больших концентрациях ионов энтропия растворителя увеличивается. Это обстоятельство будет учтено ниже.

В спиртах, очевидно, имеются как цепочки молекул типа



так и замкнутые комплексы:



Первые комплексы имеют значительный суммарный дипольный момент (полярная ассоциация), во втором — момент гораздо меньше (неполярная ассоциация).

Введенные в полярную жидкость ионы нарушают структуру растворителя на большнх расстояниях вокруг ионов. На это указывают результаты рентгенографических и спектроскопических исследований растворов и некоторые другие факты (например, увеличение энтропии растворителя при высоких концентрациях ионов). Особенно заметно разрушающее действие ионов большнх размеров на структуру воды, тогда как ионы небольшого размера помещаются в пустотах воды и мало изменяют ее структуру. Координационное число ионов средних размеров, особенно одновалентных, в разбавленных растворах равно четырем. Очевидно, они просто замещают молекулы воды в целом, ие изменяя ее структуры. Правда, они притягивают и ориентнруют находящиеся вблнзи молекулы воды и, образуя сольватную оболочку, несколько искажают структуру воды в ближайшем окружении (уменьшается объем, теплоемкость, энтропия, сжимаемость раствора). Однако можно считать, что структура воды в растворе искажена незначительно н даже в сольватной оболочке напоминает структуру чистой воды.

Таким образом, влияние ионов на структуру воды можно представить как сумму двух различных действий: во-первых, происходит образование сольватных оболочек, сопровождающееся сжатием и уменьшением энтропии, а, во-вторых, ионы, особенно большие и при больших концентрациях, разрушающе действуют на структуру воды, что вызывает увеличение энтропии.

Возможно, что сольватная оболочка не является плотным слоем ориентированных молекул, как ее часто себе представляют. В связи с этим и движение ионов в растворе можно представить себе иначе, чем это описывалось выше. Возможно, что оно является серией активированных поступательных скачков иона из одного положения равновесия между молекулами воды в соседнее, свободное в данный момент.

При таком скачке нон должен преодолеть энергетический барьер, т. е. обладать дополнительной энергией активации, которая тем больше, чем больше энергия взаимодействия иона с молекулами воды. Чем больше этот барьер, тем меньшая доля ионов обладает в каждый данный момент энергией, необходимой для перехода в соседнее равновесное положение, и, очевидно, тем меньше средняя подвижность ионов в электрическом поле, которое лишь направляет в определенную сторону активированные поступательные скачки, совершающиеся хаотически во всех направлениях и в отсутствие поля. Изложенные соображения не согласуются с упрощенным представленнем об ионе, движущемся вместе с сольватной оболочкой в однородной вязкой среде с постоянной (в электрическом поле) скоростью.

ГЛАВА XVII

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 1. Удельная электропроводность электролитов

Электропроводность K — величина, обратная электрическому сопротивлению R. Так как

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

то

$$K = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l} = \varkappa \frac{s}{l} \qquad \text{(XVII, 1)}$$

где ρ — удельное электрнческое сопротивление; l — расстояние между электродами; s — площадь электрода; $\varkappa$ — удельная электропроводность.

Удельная электропроводность $\varkappa$ жидкости — это электропроводность одного кубического сантиметра раствора, заполняющего пространство между плоскими электродами одинаковой, очень боль-

Таблица XVII, 1. **Удельная электропроводность $\varkappa$ различных веществ при 18 °С**

Вещество	$\varkappa$, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Вещество	$\varkappa$, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$
Проводники первого рода		*Проводники второго рода*	
Серебро	615 000	KCl, aq, 1 н.	$9{,}789 \cdot 10^{-2}$
Алюминий	360 000	KCl, aq, 0,1 н.	$1{,}1167 \cdot 10^{-2}$
Платина	86 200	KCl, aq, 0,01 н.	$1{,}2205 \cdot 10^{-3}$
Ртуть	10 460	Этиловый спирт	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$
Уголь ретортный	200	Вода	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$
Проводники второго рода		*Диэлектрики*	
NaCl (ж) при 750 °С	3,40	Сера	$2 \cdot 10^{-16}$
α-AgI (т) при 150 °С	1,33	Кварц	$5 \cdot 10^{-17}$
$AgNO_3$ (ж) при 209 °С	0,65	Парафин	10^{-13}
H_2SO_4 aq, 30%	0,740		

шой площади (выраженной в $см^2$), находящимися на расстоянии 1 *см*. Кубический сантиметр раствора должен находиться вдали от границ электродов.

В табл. XVII, 1 приведены опытные величины удельной электропроводности некоторых проводников первого и второго рода. Из этой таблицы видно, что, с одной стороны, электролиты обладают проводимостью, в десятки и сотни тысяч раз меньшей, чем металлы, с другой стороны, их электропроводность, даже для таких плохих проводников второго рода, как вода или этиловый спирт, на много порядков больше электропроводности типичных диэлектриков.

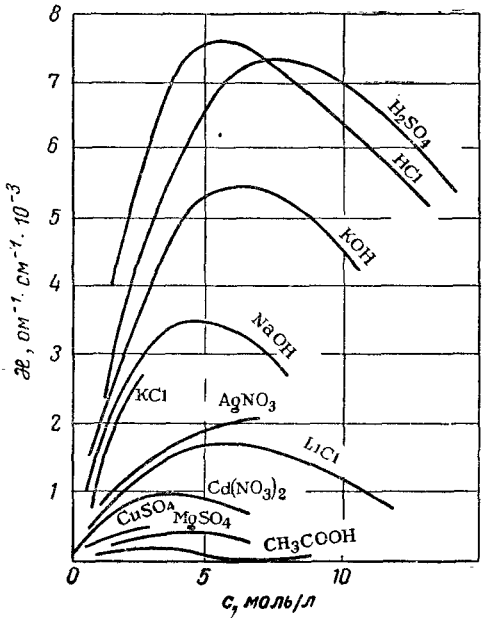


Рис. XVII, 1. Зависимость удельной электропроводности растворов некоторых электролитов от концентрации.

Кривая зависимости удельной электропроводности растворов от концентрации обычно имеет максимум. На рис. XVII, 1 показаны кривые зависимости $\varkappa$ растворов некоторых сильных электролитов, а также слабого электролита — раствора CH_3COOH — от концентрации. Наличие максимумов кривых становится понятным, если учесть, что в разбавленных растворах сильных электролитов скорость движения ионов почти не зависит от концентрации, и электропроводность растет почти прямо пропорционально числу ионов, которое, в свою очередь, растет с концентрацией. В концентрированных растворах сильных электролитов ионная атмосфера существенно уменьшает скорость движения ионов, и электропроводность падает. В слабых электролитах плотность ионной атмосферы

мала и скорость движения ионов мало зависит от концентрации, однако с увеличением концентрации раствора заметно уменьшается степень диссоциации, что приводит к уменьшению концентрации ионов и падению электропроводности.

Кривые, аналогичные кривым, представленным на рис. XVII, 1, в производственной практике используются для подбора электролита с наибольшей электропроводностью, применение которого позволяет экономить электроэнергию.

§ 2. Эквивалентная электропроводность

Эквивалентная электропроводность λ [в $см^2/(г\text{-}экв \cdot ом)$] вычисляется из соотношения

$$\lambda = \frac{\varkappa \cdot 1000}{c} \qquad \text{(XVII, 2)}$$

где c — эквивалентная концентрация, *г-экв/л*.

Эквивалентная электропроводность — это электропроводность такого объема (φ $см^3$) раствора, в котором содержится 1 *г-экв* растворенного вещества, причем электроды находятся на расстоянии 1 *см* друг от друга. Учитывая сказанное выше относительно удельной электропроводности, можно представить себе погруженные в раствор параллельные электроды на расстоянии 1 *см*, имеющие весьма большую площадь. Мы вырезаем мысленно на поверхности каждого электрода вдали от его краев площадь, равную φ-$см^2$. Электропроводность раствора, заключенного между выделенными поверхностями таких электродов, имеющими площадь, равную φ $см^2$, и есть эквивалентная электропроводность раствора. Объем раствора между этими площадями электродов равен, очевидно, φ $см^3$ и содержит один грамм-эквивалент соли. Величина φ, равная $1000/c$ $см^3/г\text{-}экв$, называется разведением. Между электродами, построенными указанным выше способом, при любой концентрации электролита находится 1 *г-экв* растворенного вещества и изменение эквивалентной электропроводности, которое обусловлено изменением концентрации, связано с изменением числа ионов, образуемых грамм-эквивалентом, т. е. с изменением степени диссоциации, и с

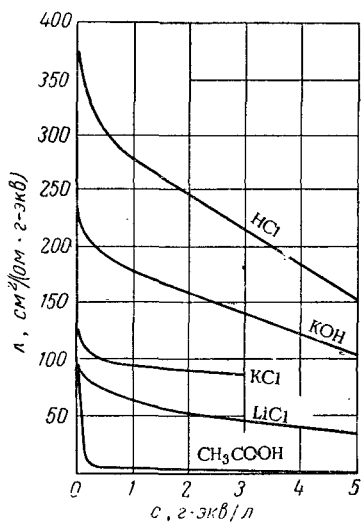


Рис. XVII, 2. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов некоторых электролитов от концентрации.

изменением скорости движения ионов, вызываемым ионной атмосферой.

Мольная электропроводность электролита — это произведение эквивалентной электропроводности на число грамм-эквивалентов в 1 *моль* диссоциирующего вещества.

На рис. XVII, 2 показана зависимость эквивалентной электропроводности некоторых электролитов от концентрации. Из рисунка видно, что с увеличением c величина λ уменьшается сначала резко, а затем более плавно. Интересны графики зависимости λ от $\sqrt{c}$ (рис. XVII, 3) и λ от φ (рис. XVII, 4). Как видно

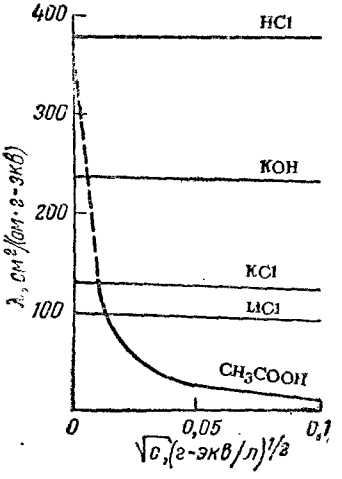


Рис. XVII, 3. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов некоторых электролитов от $\sqrt{c}$.

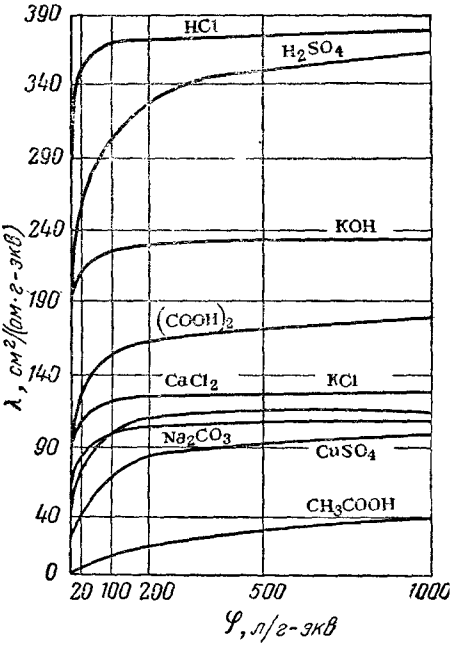


Рис. XVII, 4. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов некоторых электролитов от разведения.

из графика (рис. XVII, 3), для сильных электролитов соблюдается медленное линейное уменьшение λ с увеличением $\sqrt{c}$, что соответствует эмпирической формуле Кольрауша (1900):

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{c} \qquad \text{(XVII, 3)}$$

где λ_∞ — предельная эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении: $c \to 0$; $\varphi \to \infty$.

Из рис. XVII, 4 видно, что значение λ сильных электролитов растет с увеличением φ и ассимптотически приближается к λ_∞ [см. формулу (XVII, 3)]. Для слабых электролитов (CH_3COOH) значение λ также растет с увеличением φ, но приближение к пределу и

величину предела в большинстве случаев практически нельзя установить. Все сказанное выше касалось электропроводности водных растворов. Для электролитов с другими растворителями рассмотренные закономерности сохраняются, но имеются и отступления от них, например на кривых λ—c часто наблюдается минимум (аномальная электропроводность).

§ 3. Подвижность ионов

Свяжем электропроводность электролита со скоростью движения его ионов в электрическом поле. Для вычисления электропроводности достаточно подсчитать число ионов, проходящих через любое поперечное сечение электролитического сосуда в единицу времени при стандартных условиях, т. е. при напряженности поля, равной 1 *в/см*. Так как электричество переносится ионами различных знаков, движущимися в противоположных направлениях, то общее количество электричества, проходящее через раствор в 1 *сек*, т. е. сила тока I, складывается из количеств электричества, перенесенных соответственно катионами I_+ и анионами I_-:

$$I = I_+ + I_- \qquad \text{(XVII, 4)}$$

Обозначим скорость движения катионов через u' (в *см/сек*), скорость движения анионов через v' (в *см/сек*), эквивалентную концентрацию ионов через c_i (в *г-экв/см*^{3}), поперечное сечение цилиндрического сосуда через q (в *см*^{2}), расстояние между электродами через l (в *см*) и разность потенциалов между электродами через E (в *в*). Подсчитаем количество катионов, проходящих через поперечное сечение электролита в 1 *сек*. За это время в одну сторону через сечение пройдут все катионы, находившиеся в начальный момент на расстоянии не более чем u' *см* от выбранного сечения, т. е. все катионы в объеме $u'q$. Количество катионов n_+, прошедших через поперечное сечение в 1 *сек*:

$$n_+ = u'qc_+$$

Так как каждый грамм-эквивалент ионов несет согласно закону Фарадея $F = 96\,485$ *к* электричества, то сила тока (в *а*):

$$I_+ = n_+F = u'qc_+F$$

Для анионов, скорость движения которых равна v', рассуждая таким же образом, получим

$$I_- = v'qc_-F$$

Для суммарной силы тока (эквивалентные концентрации ионов одинаковы, т. е. $c_+ = c_- = c_i$):

$$I = I_+ + I_- = (u' + v')\, qc_iF \qquad \text{(XVII, 5)}$$

Скорости движения ионов u' и v' зависят от природы ионов, напряженности поля E/l, концентрации, температуры, вязкости среды и т. д.

Пусть все факторы, кроме напряженности поля, постоянны, а скорость движения ионов в жидкости постоянна во времени при постоянной приложенной силе, если среда, в которой они движутся, обладает достаточной вязкостью. Следовательно, можно считать, что скорость ионов пропорциональна приложенной силе, т. е. напряженности поля:

$$u' = u\frac{E}{l}; \quad v' = v\frac{E}{l} \qquad \text{(XVII, 6)}$$

где u и v — коэффициенты пропорциональности, которые равны скоростям ионов при напряженности поля, равной 1 *в/см*.

Величины u и v называются *абсолютными подвижностями* ионов. Они измеряются в $см^2/(сек \cdot в)$.

Подставив выражение (XVII, 6) в уравнение (XVII, 5), получим

$$I = \frac{(u+v)\,c_i qFE}{l} \qquad \text{(XVII, 7)}$$

По закону Ома

$$I = \frac{E}{R} = EK \qquad \text{(XVII, 8)}$$

Подставляем в уравнение (XVII, 8) значения K из уравнений (XVII, 1) и (XVII, 2) и, приравняв правые части уравнений (XVII, 7) и (XVII, 8) будем иметь

$$I = E\frac{\varkappa q}{l} = E\frac{\lambda c}{l1000} = (u+v)\frac{Fc_i qE}{l} \qquad \text{(XVII, 9)}$$

Решив уравнение (XVII, 9) относительно λ, получим

$$\lambda = (u+v)\,F\frac{c_i 1000}{c} \qquad \text{(XVII, 10)}$$

Для сильных электролитов, диссоциацию которых считают полной, отношение $1000\ c_i/c = 1$; для слабых электролитов $1000\ c_i/c = \alpha$. Введем новые обозначения

$$U = uF; \quad V = vF \qquad \text{(XVII 11)}$$

и назовем величины U и V *подвижностями* ионов. Тогда для сильных электролитов

$$\lambda = U + V \qquad \text{(XVII, 12)}$$

а для слабых электролитов

$$\lambda = (U+V)\,\alpha \qquad \text{(XVII, 13)}$$

При бесконечном разведении (т. е. при $\varphi \to \infty$, $U \to U_\infty$, $V \to V_\infty$ и $\alpha \to 1$) получим

$$\lambda_\infty = U_\infty + V_\infty \qquad \text{(XVII, 14)}$$

как для сильных, так и для слабых электролитов. Величины U_∞ и V_∞, очевидно, являются *предельными подвижностями ионов*. Они равны эквивалентным электропроводностям катиона и аниона в отдельности при бесконечном разведении и измеряются в тех же единицах, что λ или λ_∞, т. е. в $см^2/(ом \cdot г\text{-}экв)$. Уравнение (XVII, 14) является выражением *закона Кольрауша*: эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей ионов.

Подвижности U и V в уравнении (XVII, 13) зависят от концентрации (разведения), особенно для сильных электролитов, где при больших концентрациях значения U и V меньше, чем U_∞ и V_∞ вследствие возрастающей взаимной связанности ионов разных знаков (влияние ионной атмосферы). То же имеет значение и для слабых электролитов, но в меньшей степени, так как там концентрация ионов мала.

Нужно помнить, что величины U и V (а следовательно, и U_∞ и V_∞) относятся к 1 *г-экв* данных ионов.

Подвижность является важнейшей характеристикой ионов, отражающей их специфическое участие в электропроводности электролита.

В водных растворах все ионы, за исключением ионов H_3O^+ и OH^-, обладает подвижностями одного порядка. Это значит, что абсолютные подвижности ионов (u и v) — также величины одного порядка, равные нескольким сантиметрам в час (K^+ — 2,5; OH^- — 4,16; H_3O^+ — 10 *см/ч*).

Если ионы окрашены, то их перемещение при известных условиях можно измерить непосредственно и, таким образом, определить абсолютные подвижности.

Пользуясь таблицей предельных подвижностей ионов (табл. XVII, 2) и законом Кольрауша, можно легко вычислить предельную электропроводность соответствующих растворов ($\lambda_\infty = U_\infty + V_\infty$).

Эквивалентная электропроводность растворов солей выражается величинами порядка 100—130 $см^2/(г\text{-}экв \cdot ом)$. Ввиду исключительно большой подвижности иона гидроксония величины λ_∞ для кислот в 3—4 раза больше, чем λ_∞ для солей. Щелочи занимают промежуточное положение.

Движение иона можно уподобить движению макроскопического шарика в вязкой среде и применить в этом случае формулу Стокса:

$$u = \frac{ze}{6\pi r\eta} \cdot \frac{E}{l} \qquad \text{(XVII, 15)}$$

где e — заряд электрона; z — число элементарных зарядов иона; r — эффективный радиус иона; η — коэффициент вязкости; E/l — напряженность поля.

Движущую силу — напряженность поля E/l при вычислении абсолютных подвижностей принимаем равной единице. Следовательно, скорость движения ионов обратно пропорциональна их радиусу. Рассмотрим ряд Li^+, Na^+, K^+. Так как в указанном ряду истинные радиусы ионов увеличиваются, то подвижности должны уменьшаться в той же последовательности. Однако в действительности это не так. Как видно из табл. XVII, 2, подвижности увеличиваются при переходе от Li^+ к K^+ почти в два раза. Из этого можно сделать заключение, что в растворе и в ионной решетке ионы обладают разными радиусами. При этом чем меньше истинный («кристаллохимический») радиус иона, тем больше его эффективный радиус в электролите. Это явление можно объяснить тем, что в растворе ионы не свободны, а гидратированы или (в общем случае) сольватированы. Тогда эффективный радиус движущегося в электрическом поле иона будет определяться в основном

Таблица XVII, 2. **Предельные подвижности ионов в воде при 25 °С**

Ион	U_∞	Ион	U_∞	Ион	V_∞	Ион	V_∞
H_3O^+	349,8	Mg^{2+}	53,0	OH^-	197,6	$CNCH_2CO_2^-$	41,8
Li^+	38,6	Ca^{2+}	59,5	F^-	55,4	$C_2H_5CO_2^-$	35,8
Na^+	50,1	Sr^{2+}	59,5	Cl^-	76,4	$C_3H_7CO_2^-$	35,1
K^+	73,5	Ba^{2+}	63,6	Br^-	78,1	$C_6H_5CO_2^-$	32,3
Rb^+	77,8	Cu^{2+}	56,6	I^-	76,8	SO_4^{2-}	80,0
Cs^+	77,2	Zn^{2+}	52,8	N_3^-	69,0	$C_2O_4^{2-}$	74,1
Ag^+	61,9	Cd^{2+}	54,0	NO_3^-	71,4	CO_3^{2-}	69,3
Tl^+	74,7	La^{3+}	69,7	ClO_3^-	64,6	$Fe(CN)_6^{3-}$	99,1
NH_4^+	73,5	Ce^{3+}	69,8	BrO_3^-	55,8	$P_3O_9^{3-}$	83,6
$CH_3NH_3^+$	58,7	Pr^{3+}	69,6	ClO_4^-	67,3	$Fe(CN)_6^{4-}$	111
$(CH_3)_2NH_2^+$	61,8	Nd^{3+}	69,4	IO_4^-	54,5	$P_4O_{12}^{4-}$	93,7
$(CH_3)_3NH^+$	47,2	Sm^{3+}	68,5	ReO_4^-	54,9	$P_2O_7^{4-}$	95,9
$N(CH_3)_4^+$	44,9	Eu^{3+}	67,8	HCO_3^-	44,5	$P_3O_{10}^{5-}$	109
$N(C_2H_5)_4^+$	32,6	Gd^{3+}	67,3	HCO_2^-	54,6	$[(Co(NH_3)_6]^{3+}$	101,9
$N(C_3H_7)_4^+$	23,5	Al^{3+}	63,0	$CH_3CO_2^-$	40,9	$[Co_2(tri\text{-}en)_3]^{6+}$	68,7
$N(C_4H_9)_4^+$	19,4	Dy^{3+}	65,6				
$N(C_5H_{11})_4^+$	17,4	Ho^{3+}	66,3				
Be^{2+}	45,0	Er^{3+}	65,9				
		Tm^{3+}	65,4				
		Yb^{3+}	65.6				
		Co^{2+}	49				
		Fe^{2+}	53,5				
		Fe^{3+}	68,0				

* tri-en — сокращенное обозначение для триэтилентетрамина, емкость этого лиганда равна четырем, координационное число трехвалентного кобальта — шести.

степенью его гидратации, т. е. количеством связанных с ионом молекул воды.

Связь иона с молекулами растворителя, в частности с молекулами воды, ионно-дипольная, а так как напряженность поля на поверхности иона лития гораздо больше, чем на поверхности иона калия (ибо поверхность первого меньше поверхности второго, а радиус, т. е. расстояние диполей воды от эффективного точечного заряда в центре иона, меньше), то степень гидратации иона лития больше степени гидратации иона калия. Согласно формуле Стокса многозарядные ионы должны обладать большей подвижностью, чем однозарядные. Как видно из табл. XVII, 2, скорости движения многозарядных ионов мало отличаются от скоростей движения однозарядных, что, очевидно, объясняется большей степенью их гидратации вследствие большей напряженности поля, создаваемого многозарядными ионами.

Необходимо помнить о том, что применимость формулы Стокса к отдельным ионам недостаточно обоснована. Формула Стокса описывает движение шара в непрерывной среде. Растворитель не является для ионов такой средой, поэтому все вытекающие из формулы Стокса выводы, касающиеся гидратации ионов, носят лишь качественный характер и, по-видимому, применимы для количественной оценки движения лишь больших шарообразных ионов типа $N(C_4H_9)_4^+$.

§ 4. Подвижность ионов гидроксония и гидроксила

Аномально высокая подвижность ионов гидроксония и гидроксила была отмечена давно.

Раньше считали, что в растворе существуют ионы водорода, большая скорость движения которых объясняется исключительно малым радиусом ионов. Несостоятельность этого утверждения стала очевидной после того, как установили, что в растворе имеются не ионы водорода H^+, а ионы гидроксония H_3O^+. Эти ионы, так же как и ионы гидроксила, гидратированы, и эффективные радиусы их имеют тот же порядок, что и радиусы других ионов. Следовательно, если бы механизм переноса электричества этими ионами был обычным, то подвижность их даже не отличалась бы существенно от подвижностей других ионов. Это и наблюдается в действительности в большинстве неводных растворов. Аномально высокая подвижность H_3O^+ и OH^- проявляется только в растворах в воде и простейших спиртах, что, очевидно, связано с особенностями переноса электричества этими ионами, которые отличаются от других ионов тем, что являются ионами самого растворителя — воды.

Известно, что процесс диссоциации воды протекает по схеме

$$H_2O + H_2O = OH^- + H_3O^+$$
$$\quad\;\; \underset{\uparrow}{H^+}$$

и сводится к переходу протона от одной молекулы воды к другой. Образовавшиеся ионы гидроксония непрерывно обмениваются протонами с окружающими молекулами воды, причем обмен протонами происходит хаотически. Однако при создании разности потенциалов кроме беспорядочного движения возникает и направленное: часть протонов начинает двигаться по силовым линиям поля, направляясь к катоду, и, следовательно, переносит электричество.

Таким образом, электричество переносится в основном не ионами гидроксония, хотя и они участвуют в переносе электричества, а протонами, перескакивающими от одной молекулы воды к другой ориентированно, по силовым линиям поля. Надо учитывать также необходимость поворота вновь образовавшейся молекулы воды, которая имеет ориентацию, не позволяющую ей принять, в свою очередь, протон справа от другого иона гидроксония.

Благодаря описанному движению протонов увеличивается электропроводность раствора, потому что протоны имеют очень малый радиус и проходят не весь путь до катода, а лишь расстояния между молекулами воды. Этот тип проводимости можно назвать *эстафетным*, или *цепным* *.

Аналогично можно объяснить большую подвижность гидроксильных ионов, только в этом случае переход протонов происходит не от ионов гидроксония к молекулам воды, а от молекул воды к ионам гидроксила, что приводит к кажущемуся перемещению ионов гидроксила по направлению к аноду.

Ионы гидроксила действительно появляются в анодном пространстве, но это объясняется в основном не движением их, а перескоком протонов по направлению к катоду.

Если количества ионов H_3O^+ и OH^- одинаковы, то число перескоков протонов по схеме $H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_2O + H_3O^+$ будет больше, чем число перескоков по схеме $H_2O + HO^- \rightarrow OH^- + H_2O$, так как энергетическое состояние водорода в молекуле воды соответствует более глубокому минимуму потенциальной энергии (*потенциальной яме*), чем в ионе H_3O^+. Этим и объясняется меньшая подвижность иона гидроксила.

Конечно, ионы H_3O^+ и OH^-, как таковые, также движутся при создании разности потенциалов между электродами и переносят электричество, но вклад их в электропроводность, вероятно, при-

* Изложенное объяснение вероятно, но не бесспорно. Возможно, что при переносе протона участвуют целые группы ассоциированных молекул воды (так называемые «рои»).

близительно такой же, как и вклад других ионов. Большая электропроводность кислот и оснований объясняется именно цепным механизмом электропроводности с участием протонов.

§ 5. Связь между подвижностью ионов и их концентрацией

Теория электролитической диссоциации Аррениуса не учитывала влияния концентрации на подвижность ионов, хотя, как выяснилось, влияние концентрации на подвижность может быть весьма существенным. Уменьшение эквивалентной электропроводности с концентрацией Аррениус объяснял не уменьшением подвижности ионов, а уменьшением степени диссоциации.

Как уже было сказано, Кольрауш вывел эмпирическое уравнение, связывающее эквивалентную электропроводность сильных электролитов с концентрацией:

$$\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{c}$$

Так как $\lambda_\infty = U_\infty + V_\infty$ и $\lambda = U + V$, то следовательно,

$$U = U_\infty - B_1\sqrt{c} \text{ и } V = V_\infty - B_2\sqrt{c} \qquad \text{(XVII, 16)}$$

где $B_1 + B_2 = A$.

Дебай и Гюккель объясняли уменьшение подвижности ионов и эквивалентной электропроводности λ сильных электролитов с увеличением концентрации наличием ионной атмосферы. Действительно, каждый ион окружен ионной атмосферой, состоящей преимущественно из ионов противоположного центральному иону знака, плотность которой увеличивается с повышением концентрации электролита.

При наложении электрического поля ион начинает двигаться в одну сторону, а ионная атмосфера — в противоположную. Движение ионов разных зарядов, при этом сольватированных, в противоположных направлениях создает как бы дополнительное трение, которое и уменьшает абсолютную скорость движения ионов. Этот эффект торможения носит название *электрофоретического эффекта*. По мере увеличения концентрации плотность ионной атмосферы увеличивается, следовательно, увеличивается и тормозящий электрофоретический эффект.

Не следует думать, что при беспорядочном движении иона его ионная атмосфера движется вместе с ним как одно целое. При движении ион покидает свою ионную атмосферу и непрерывно на пути своего движения создает новую. Этот процесс разрушения старой и образования новой ионной атмосферы протекает хотя и быстро, но не мгновенно, вследствие чего при движении иона нарушается симметричность ионной атмосферы, причем плотность ее больше позади движущегося иона. Очевидно, появление асимметрии ионной атмосферы также вызывает некоторое торможение

поступательного движения иона, которое получило название *эффекта асимметрии* или *релаксации*. Таким образом, из-за наличия ионной атмосферы при движении иона возникают два тормозящих эффекта: электрофоретический, обусловленный движением ионной атмосферы в сторону, противоположную направлению движения иона, и эффект релаксации обусловленный асимметрией ионной атмосферы.

Убедительным подтверждением правильности представлений Дебая и Гюккеля является так называемый эффект Вина, обнаруженный в 1927 г. Если уменьшение подвижности ионов с увеличением концентрации объясняется наличием ионной атмосферы, то уничтожение последней должно привести к возрастанию подвижности, а следовательно, и электропроводности до предельного значения. Поскольку скорость движения иона пропорциональна напряжению, а скорость образования ионной атмосферы является конечной величиной, то, очевидно, путем увеличения напряженности можно добиться такой большой скорости движения ионов, при которой ионная атмосфера уже не будет успевать образовываться. Тогда, покинув свои ионные атмосферы (которые немедленно разрушаются), ионы будут двигаться уже без них, а следовательно, будут обладать максимальной скоростью движения и предельной подвижностью. Это и было установлено Вином, который увеличив напряженность поля 200 000 *в/см*, наблюдал увеличение эквивалентной электропроводности до предельного значения λ_∞.

Интересно отметить, что в слабых электролитах эффект Вина оказался гораздо больше, чем в сильных. Это обстоятельство указывает на увеличение степени диссоциации растворенных молекул под влиянием электрического поля большой напряженности.

В 1928 г. Дебай и Фалькенгаген теоретически рассмотрели влияние частоты переменного тока на электропроводность электролитов и установили, что при увеличении частоты выше некоторого значения должно наблюдаться заметное возрастание электропроводности. Явление увеличения электропроводности с частотой получило название *частотного эффекта* или *дисперсии электропроводности* и было экспериментально подтверждено рядом исследователей.

Дебай и Фалькенгаген показали, что при достаточно большой частоте переменного тока взаимные смещения иона и ионной атмосферы настолько малы, что ионная атмосфера практически симметрична, а потому тормозящий эффект релаксации, обусловленный асимметрией ионной атмосферы, должен исчезнуть. Время релаксации ионной атмосферы θ есть время, по истечении которого ионная атмосфера исчезает после удаления центрального иона (и, очевидно, образуется вновь вокруг иона, появившегося в новой точке). Величина θ (в *сек*) определяется, по теории Де-

бая — Фалькенгагена, уравнением

$$\theta = \frac{71{,}3 \cdot 10^{-10}}{c\lambda z}$$

где c — концентрация, *г-экв/л*.

Частота переменного тока ν, при которой можно ожидать возрастания электропроводности, — это величина, обратная времени релаксации

$$\nu = \frac{1}{\theta} = \frac{cz\lambda}{71{,}3}\, 10^{10}$$

Для растворов одно-одновалентных солей при $c = 0{,}001$ эффект Дебая — Фалькенгагена проявляется при частоте 10^9 колебаний в секунду. При бóльших частотах эффект релаксации исчезает. Электрофоретический эффект остается, так как ионная атмосфера не уничтожается.

Следовательно, частотный эффект должен быть меньшим, чем эффект Вина, и, сопоставляя значения того и другого, можно расчленить суммарный эффект уменьшения электропроводности на составляющие, обусловленные электрофоретическим и релаксационным торможениями. Действительно, эффект Вина возникает при полном уничтожении ионной атмосферы, а следовательно, и обоих эффектов торможения. Частотный эффект объясняется лишь исчезновением симметрии ионной атмосферы. Опыт показывает, что последний эффект примерно в 3 раза слабее, чем эффект Вина, т. е. электрофоретический эффект в 2 раза сильнее эффекта релаксации.

Опыты Вина и Дебая — Фалькенгагена являются убедительным экспериментальным доказательством реального существования ионной атмосферы и позволяют представить себе характер ее строения. Представление о ионной атмосфере является одним из фундаментальных положений электростатической теории электролитов.

В дальнейшем, развивая эти идеи, Онзагер вывел теоретическое уравнение, которое количественно связывает эквивалентную электропроводность с концентрацией и позволяет вычислить электрофоретический и релаксационный эффекты. Для бинарных одновалентных водных электролитов уравнение Онзагера имеет вид

$$\lambda' = \lambda_\infty - \left[\frac{8{,}2 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}}\lambda_\infty + \frac{82{,}4}{(DT)^{1/2}\eta}\right]\sqrt{c'} \qquad \text{(XVII, 17)}$$

где слагаемое $\frac{8{,}2 \cdot 10^5 \lambda_\infty}{(DT)^{3/2}}\sqrt{c'}$ характеризует эффект релаксации; слагаемое $\frac{82{,}4}{(DT)^{1/2}\eta}\sqrt{c'}$ характеризует электрофоретический эффект; D — диэлектрическая проницаемость; η — коэффициент вязкости; T — температура; c' — концентрация.

Теоретическое уравнение Онзагера согласуется с эмпирической формулой Кольрауша ($\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{c}$) в интервале средних концентраций, что является существенным доводом в пользу электростатической теории электролитов.

§ 6. Зависимость подвижности ионов от температуры

Предельные подвижности ионов, а также удельная электропроводность электролитов всегда увеличиваются с повышением температуры (в противоположность электропроводности металлов, которая уменьшается с повышением температуры). Величины предельных подвижностей при различных температурах приведены в табл. XVII, 3.

Температурный коэффициент подвижности $1/u_{291}\ (\Delta U/\Delta T)$ оказывается довольно большим ($\sim 0{,}02$); при нагревании раствора на 1 °С подвижность, а следовательно, и электропроводность возрастают примерно на 2%, что приводит к необходимости применять термостаты для точного измерения электропроводности. Наибольший температурный коэффициент характерен для ионов с относительно малой подвижностью и наоборот. Наличие положительного температурного коэффициента подвижности ионов, по-видимому, объясняется уменьшением вязкости с температурой.

Если это так, то, исходя из формулы Стокса (XVII, 15), можно прийти к выводу, что

$$U\eta = \frac{ze}{6\pi r} = \text{const} \qquad \text{(XVII, 18)}$$

т. е. произведение подвижности (а следовательно, и электропроводности) на коэффициент вязкости является величиной постоянной и, следовательно, температурный коэффициент подвижности должен быть равен величине, обратной температурному коэффициенту вязкости. Действительно, температурный коэффициент подвижности большинства ионов в водных растворах равен 2,3—2,5%, в то время как величина, обратная температурному коэффициенту вязкости воды, равна 2,43%. Однако следует ожидать применимости закона Стокса и, следовательно, уравнения (XVIII, 18) лишь к ионам достаточно большого объема (см. стр. 403).

Произведение предельной подвижности иона (U_0, V_0) на вязкость η_0 растворителя почти не изменяется в широком диапазоне температур. Например, для ацетат-иона в водном растворе произведение $V_0\eta_0$ практически постоянно:

t °С	0	18	25	59	75	100	128	153
$V_0\eta_0$	0,366	0,368	0,366	0,368	0,369	0,368	0,369	0,369

В неводных растворах произведение $V_0\eta_0$ (или $U_0\eta_0$) также почти не изменяется с изменением температуры, но эта закономерность иногда и не совсем соблюдается.

Так как $\lambda_\infty = U_0 + V_0$, то эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении с температурой всегда возрастает.

При конечной концентрации связь эквивалентной электропроводности с подвижностью несколько сложнее. Для слабого электролита $\lambda = (U + V)\alpha$. Если с повышением температуры подвижности ионов возрастают, то степень диссоциации может и уменьшаться, поскольку диэлектрическая проницаемость раствора при нагревании уменьшается, т. е. силы взаимодействия между ионами увеличиваются. Следовательно, кривая зависимости электропроводности от температуры может иметь максимум.

Аналогичное явление наблюдается и в сильных электролитах, так как при нагревании не только увеличивается подвижность ионов вследствие уменьшения

Таблица XVII, 3. **Предельные подвижности ионов в воде при различных температурах**

Ион	Предельные подвижности при температурах								
	0 °C	5 °C	15 °C	18 °C	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	100° C
H_3O^+	225	250,1	300,6	315	349,8	397,0	441,4	483,1	650,0
OH^-	105	—	—	171	197,6	—	—	—	450,0
Li^+	19,4	22,7	30,2	32,8	38,6	$48,0_6$	58,0	68,7	115,0
Na^+	26,4	30,0	39,7	42,8	50,1	$61,5_4$	73,7	86,9	145,0
K^+	40,7	46,7	59,6	63,9	73,5	$88,2_1$	103,5	119,2	195,0
Rb^+	43,9	50,1	63,4	66,5	77,8	$92,9_1$	108,5	124,2	—
Cs^+	44,0	50,0	63,1	67	77,2	$92,1_0$	107,5	123,6	—
Ag^+	33,1	—	—	53,5	61,9	—	—	—	175,0
NH_4^+	40,2	—	—	63,9	73,5	—	—	—	180,0
$N(CH_3)_4^+$	24,1	—	—	40,0	44,9	—	—	—	—
$N(C_2H_5)_4^+$	16,4	—	—	28,2	32,6	—	—	—	—
$N(C_3H_7)_4^+$	11,5	—	—	20,9	23,4	—	—	—	—
$N(C_4H_9)_4^+$	9,6	—	—	—	19,4	—	—	—	—
$N(C_5H_{11})_4^+$	8,8	—	—	—	17,4	—	—	—	—
Mg^{2+}	28,9	—	—	44,9	$53,0_5$	—	—	—	165
Ca^{2+}	31,2	—	46,9	50,7	59,50	73,2	88,2	—	180
Sr^{2+}	31	—	—	50,9	$59,4_5$	—	—	—	—
Ba^{2+}	34,0	—	—	54,6	$63,6_3$	—	—	—	195
Cd^{2+}	—	—	—	44,8	54,0	—	—	—	—
La^{3+}	34,4	—	—	59,5	69,7	—	—	—	215
NO_3^-	40,0	—	—	62,3	71,44	—	—	—	195
ClO_4^-	36,9	—	—	58,8	67,3	—	—	—	185
$CH_3CO_2^-$	20,1	—	—	35	$40,9_0$	—	—	—	—
F^-	—	—	—	47,3	55,4	—	—	—	—
Cl^-	41,0	47,5	61,4	66,0	76,4	92,2	108,9	126,4	212,0
Br^-	46,2	49,2	63,1	68,0	78,1	94,1	110,7	127,8	—
I^-	41,4	48,5	62,1	66,0	76,8	92,4	108,6	125,4	
SO_4^{2-}	41	—	—	68,4	80,0	—	—	—	260
Вязкость воды η_0, *спз*	1,787	1,516	1,138	1,053	0,8903	0,7194	0,5963	0,5044	0,2829

вязкости, но и уменьшается диэлектрическая проницаемость, что приводит к увеличению плотности ионной атмосферы, а следовательно, к увеличению электрофоретического и релаксационного торможений.

§ 7.* Электропроводность неводных растворов

Электропроводностью могут обладать не только водные, но и неводные растворы. Проводимость неводных растворов также определяется концентрацией ионов и скоростью их движения, однако очень сильно проявляются специфические свойства растворителя.

Электропроводность неводных растворов обычно значительно меньше электропроводности водных. Исключение составляют аммиачные растворы, а также растворы в HCN, где электропроводность гораздо выше, чем в водных. В табл. XVII, 4 приведены значения электропроводности растворов HCl в разных растворителях, а также диэлектрические проницаемости этих растворителей.

Таблица XVII, 4. **Максимальная эквивалентная электропроводность $\lambda_{макс}$ растворов HCl и диэлектрическая проницаемость *D* растворнтелей**

Растворитель	*D*	$\lambda_{макс}$	*Разведение при* $\lambda_{макс}$, *л/г·экв*
H_2O	81	394	—
CH_3OH	31,2	117,06	97,16
C_2H_5OH	25,8	27,17	100
C_3H_7OH	22.2	9,74	35,47
изо-C_4H_9OH	28,2	4,00	136,3
изо-$C_5H_{11}OH$	—	2,6	1,9
$(C_2H_5)_2O$	4,37	0,0439	3,52

Электропроводность раствора HCl в метиловом спирте почти в 4 раза меньше, чем в воде, что трудно объяснить уменьшением скорости движения ионов. Низкая электропроводность в неводных средах определяется в основном малой степенью диссоциации веществ в этих растворнтелях. Так, если хлористый водород в водном растворе диссоциирован полностью, то в спиртовом растворе степень его диссоциации гораздо меньше единицы, а в бензоле он образует совсем слабый электролит.

Первые исследования электропроводности неводных растворов были проведены Р. Э. Ленцем (1878—1882) и И. А. Каблуковым (1889). Каблуков показал, что имеется параллелизм между электропроводностью раствора и диэлектрической проницаемостью растворителя. Это правило, известное как правило Томсона — Нернста [хотя они, независимо один от другого, указали не на эту связь, а на зависимость диссоциации от диэлектрической проницаемости растворителя (1893, 1894)], иллюстрируется табл. XVII, 4.

Влияние диэлектрической проницаемости на степень диссоциации вещества, естественно, должно быть значительным, так как диэлектрическая проницаемость определяет силу кулоновского взаимодействия образовавшихся ионов:

$$f = \frac{e_1 e_2}{Dr^2}$$

Ясно, что чем больше электростатическое взаимодействие ионов, тем меньше должна быть степень диссоциации. Но диэлектрическую проницаемость нельзя считать единственным фактором, влияющим на электролитическую диссоциацию,

так как в большинстве случаев диссоциация является сложной функцией специфических свойств как растворителя, так и растворяемого соединения, а также функцией их взаимодействия.

Недостаточная общность правила Каблукова — Томсона — Нернста, не учитывающего специфику растворяемого вещества, очевидна, так как в одном и том же растворителе, обладающем вполне определенной диэлектрической проницаемостью (например, в воде), одни вещества диссоциируют полностью (HCl), а другие очень слабо (CH_3COOH). Часто наблюдается значительная электропроводность раствора при малом значении диэлектрической проницаемости растворителя. Зависимость электропроводности неводных растворов электролитов от концентрации нередко носит сложный характер. Наблюдается так называемая *аномальная электропроводность*, впервые открытая И. А. Каблуковым для раствора $AgNO_3$ в пиридине, эквивалентная электропроводность которого в зависимости от разведения (рис. XVII, 5) имеет минимум. Простейшее объяснение кривых с минимумом дано А. Н. Сахановым. В растворе $AgNO_3$ в пиридине имеются двойные молекулы $[AgNO_3]_2$, сильно диссоциирующие на комплексные ионы. При разведении димерные молекулы распадаются на простые $AgNO_3$, слабо диссоциирующие (кривая 2). Однако по мере разведения $AgNO_3$ все же диссоциирует на Ag^+ и NO_3^-, и электропроводность этих ионов растет (кривая 1). Суммарная электропроводность всех ионов обнаруживает минимум (кривая 3).

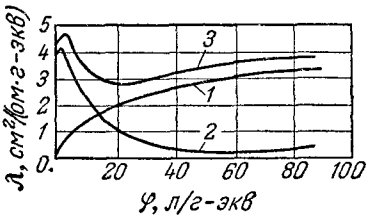


Рис. XVII, 5. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов $AgNO_3$ в пиридине от разведения.

При растворении брома в пиридине вначале образуется комплексное соединение $C_5H_5NBr_2$, которое диссоциирует по схеме

$$C_5H_5NBr_2 \rightleftarrows C_5H_5NBr^+ + Br^-$$

Более сложно изменяется эквивалентная электропроводность растворов KI в жидкой двуокиси серы и $(C_3H_7)_4NI$ в дихлорметане. Кривая зависимости эквивалентной электропроводности этих растворов от концентрации имеет и максимум, и минимум.

Вальден нашел закономерность, которая связывает концентрацию неводного электролита $c_{мин}$, соответствующую минимуму его эквивалентной электропроводности, и диэлектрическую проницаемость среды D и может быть записана так:

$$c_{мин} = KD^3 \qquad \text{(XVII, 19)}$$

где K — коэффициент, постоянный для данного вещества, растворенного в разных растворителях. Образование комплексных ионов при уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя можно качественно наблюдать при нагревании концентрированных водных растворов $CoCl_2$, розовый цвет которых обусловлен наличием иона Co^{2+}. При нагревании раствора диэлектрическая проницаемость воды уменьшается, что способствует образованию комплексных ионов:

$$2Co^{2+} + 4Cl^- \rightarrow Co^{2+} + [CoCl_4]^{2-}$$

которые придают раствору синий цвет. При охлаждении раствор вновь приобретает розовый цвет.

Для понимания молекулярного строения неводных электролитов и характера их электропроводности много было сделано В. А. Плотниковым и его учениками, в работах которых развиты изложенные выше представления о диссоциирующих комплексах. Эти представления подтвердились результатами дальнейших исследований. Были синтезированы и изучены многие комплексы, которые оказались

определенными координационными соединениями. В большинстве случаев комплексы — неустойчивые образоваиия с неизвестной еще структурой. В аномальной электропроводности играет также роль образование ионных пар и тройников.

Таким образом, неводные электролиты имеют указанные выше специфические особенности, но основные закономерности, справедливые для водных растворов, могут быть перенесеиы и на неводные (например, закон Фарадея, уравиение Кольрауша).

§ 8. Подвижность иоиов в неводных растворах

Влияние растворителя на подвижность ионов иллюстрирует табл. XVII, 5, из которой следует, что и в органических растворителях подвижности ионов — величины такого же порядка, как и в водных растворах т. е. выражаются значениями десятков обратных омов. В зависимости от растворителя подвижностн

Таблица XVII, 5. **Предельные подвижностн нонов в рвзлнчных растворнтелях прн 25 °С**

Ион	Предельные подвижности				
	в воде	в метиловом *спирте*	в этиловом *спирте*	в ацетоне	в нитро-*бензоле*
H^+	349,8	143	59,5	88.0	23
Li^+	38,6	39,8			
Na^+	50,1	45,2	18,7	80,0	17,2
K^+	73,5	52,4	22,0	82,0	19,2
NH_4^+	73,5	57,9	19,3	98,0	
Ag^+	61,9	50,3	17,5	88,0	18,5
Cl^-	76,4	52,9	24,3	111,0	17,3
Br^-	78,1	55,5	25,8	113,0	19,6
I^-	76,8	62,7			
ClO_4^-	67,3	70,9	33,8	117,0	19,9
NO_3^-	71,4	60,8	27,9	120,0	—
OH^-	197,6	53,0	22,5		
CNS^-	66,5	61,0	29,2	123,0	—

ионов могут изменяться в несколько раз, причем во многих случаях в неводных растворах подвижности меньше, чем в водных. Однако встречаются и исключения. Например, для растворов в ацетоне и цианистом водороде влияние растворителя на подвижность иона можно связать с вязкостью растворителя. Тогда, применив формулу Стокса (XVII, 15) к движению иона в разбавленном растворе, получим

$$U_0 = \frac{ze}{6\pi r\eta_0} \qquad \text{(XVII, 20)}$$

где η_0 — вязкость растворителя.

Можно предположить, что произведение подвижности, а следовательно, и эквивалентной электропроводности на вязкость не зависит *от* типа растворителя и является величиной постоянной (при условии, что и радиус иона остается постоянным):

$$U_0\eta_0 = \frac{ze}{6\pi r} = \text{const.} \qquad \text{(XVII, 21)}$$

Эта закономерность близка к указанной выше (см. стр. 410, но там устанавливалась независимость произведения от температуры в одном растворителе, а здесь — от природы растворителя при постоянной температуре.

Равенство (XVII, 21) носит название *правила Вальдена* (1906), хотя еще раньше аналогичные закономерности были предложены Аррениусом и Л. В. Писаржевским.

Это правило в большинстве случаев непригодно для трактовки влияния растворителя, хотя оно было предназначено отразить имеино это влияние. Так, при 20 °С вязкость метилового спирта примерно в 2 раза меньше вязкости чистой воды (0,58 и 1,005). Следовало бы ожидать увеличения подвижности ионов примерно в 2 раза при переходе от водного раствора к спиртовому. Однако на практике это предположение не подтвердилось, и значения подвижности оказались почти одинаковыми (для иона натрия — 43,5 и 45,8; для иона серебра — 54,4 и 50,3; для хлор-иона — 65,5 и 51,3).

При 20 °С вязкость этилового спирта (1,19 *спз*) мало отличается от вязкости воды (1,005 *спз*), хотя подвижности ионов в этиловом спирте в 2—3 раза меньше, чем в воде. Вязкость ацетона (0,32 *спз*) приблизительно в 3 раза меньше вязкости воды, в то время как подвижность ионов при переходе от воды к ацетону возрастает в гораздо меньшей степени.

То, что правило Вальдена не соблюдается при сравнении разных растворителей, очевидно и легко объяснимо. Оно предусматривает равенство эффективных радиусов ионов в различных растворителях, что трудно не только обосновать, но и просто представить себе. Именно невыполняемость правила Вальдена убедительно указывает на то, что ионы в разных растворителях в различной степени сольватированы. Пользуясь уравнением Стокса, пытались по величине подвижности определить эффективный радиус иона, а затем величину сольватации. Как указывалось (стр. 410), закон Стокса более точно выполняется для больших ионов, размеры которых значительно превышают размеры молекул растворителя, например таких ионов, как $N(C_4H_9)_4^+$, $N(C_5H_{11})_4^+$, пикрат-ион $C_6H_2(NO_2)_3O^-$. Так, для растворов $(C_2H_5)_4NI$ в разных растворителях (при 25 °С и выше) наблюдается следующее:

Растворитель . .	CH_3OH	CH_3COCH_3	CH_3CN	$C_2H_4Cl_2$	CH_3NO_2	$C_6H_5NO_2$
$\lambda_\infty\eta_0$	0,63	0,66	0,64	0,60	0,69	0,70

Вязкость растворителя η_0 выражена в паузах. Таким образом, здесь подтверждается правило Вальдена.

Обращает на себя внимание тот факт, что подвижность ионов гидроксила во всех неводных растворах почти не отличается от подвижности других ионов, т. е. подтверждается предположение о том, что аномально высокая подвижность этого иона в водных растворах обусловлена не большей скоростью его движения, а особым механизмом переноса электричества.

Аномально высокая подвижность иона гидроксония, правда, меньшая, чем в водных растворах, сохраняется в метиловом и этиловом спиртах, но в других растворителях не наблюдается. Отсюда следует, что сольватированный протон в неводных растворителях переносит электричество обычным путем, т. е. путем непосредственного движения по направлению к катоду, и лишь в спиртовых растворах протон получает возможность более выгодного движения (цепной, или эстафетный механизм). По-видимому, ионизация (диссоциация), например, хлористого водорода в спиртовом растворе происходит по уравнению

$$HCl + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + Cl^-$$

т. е. образуется ион $C_2H_5OH_2^+$ (этоксоний), аналогичный гидроксонию. Этот ион может обмениваться протоном с молекулами спирта. Таким образом реализуется

возможность эстафетной проводимости по схеме

$$C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OH + C_2H_5OH_2^+$$

аналогично процессу в водной среде

$$H_3O^+ + H_2O \longrightarrow H_2O + H_3O^+$$

Следовательно, относительно высокая электропроводность спиртовых растворов в этом случае обусловлена сохранением, хотя и в меньшей степени, цепной, или эстафетной, проводимости как следствия сходного строения молекул воды и спирта и значительного сродства их к протону.

§ 9.* Подвижность и числа гидратации ионов

Из всего сказанного ясно, что чем больше радиус иона, тем более точно должен соблюдаться закон Стокса. Исходя из этого предположения, можно сделать попытку ввести поправки в формулу Стокса, чтобы точнее оценить размеры ионов в водном растворе и, следовательно, определить числа гидратации ионов, т. е. количество молекул воды, входящих в гидратную оболочку иона. Можно считать, что ионы $N(R)_4^+$ (где R — алкильный радикал) слабо или совсем не гидратируются, так как на поверхности этих больших ионов находятся гидрофобные углеводородные группы, очень слабо взаимодействующие с диполями воды. Радиусы ионов этого типа, определенные с помощью формулы Стокса, должны быть равны радиусам ионов в кристаллических решетках соответствующих солей. Это предположение подтверждается тем, что для ионов этого типа произведение $\lambda_\infty \eta_0$ не зависит ни от температуры, ни от типа растворителя.

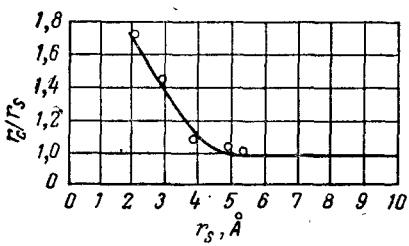


Рис. XVII, 6. Зависимость поправки к формуле Стокса от радиуса ионов (r_s).

В табл. XVII, 6 сопоставлены величины кристаллографических радиусов r_c ионов $N(R)_4^+$ со значениями, полученными по формуле Стокса (r_s). Расхождение в этих величинах уменьшается с увеличением радиуса иона, и для тетрабутил- и тетраамиламмония оно приближается к нулю (рис. XVII, 6). Предположим, что

Таблица XVII, 6. **Поправки к формуле Стокса**

Ион	r_c, Å	r_s, Å	r_c/r_s
$N(CH_3)_4^+$	3,47	2,04	1,70
$N(C_2H_5)_4^+$	4,00	2,81	1,42
$N(C_3H_7)_4^+$	4,52	3,92	1,15
$N(C_4H_9)_4^+$	4,94	4,71	1,05
$N(C_5H_{11})_4^+$	5.29	5,25	1,01

различие в величинах r_c и r_s определяется только неприменимостью формулы Стокса к малым ионам, тогда множитель $r_c/r_s = f(r_s)$ можно использовать как поправку к радиусам r_s для гидратированных ионов, найденным по формуле Стокса. Следовательно, истинный радиус иона

$$r = \frac{0{,}820z}{U_0\eta_0}\left(\frac{r_c}{r_s}\right)$$

Если кристаллографический радиус иона обозначим через r_c, то объем сольватной оболочки $v_s = {}^4/_3\pi r^3 - {}^4/_3\pi r_c^3$. Пренебрегая электрострикцией (сжатием в электрическом поле воды) и полагая объем одной молекулы воды равным 30 Å^3, для числа молекул воды в сольватной оболочке будем иметь:

$$n = \frac{v_s}{30}$$

В табл. XVII, 7 приведены вычисленные таким путем числа гидратации ионов.

Таблица XVII, 7. **Числа гидратации ионов, вычисленные по формуле Стокса с поправкой на размеры иона**

Ион	U_0	r_s	r	r_c	${}^4/_3\pi\left(r^3 - r_c^3\right)$, Å	n
Na^+	50,10	1,83	3,3	0,97	150	5
Li^+	36,68	2,37	3,7	0,60	210	7
Be^{2+}	45	4,08	4,6		410	13—14
Mg^{2+}	53,05	3,46	4,4	0,65	360	12
Ca^{2+}	59,50	3,09	4,2	0.99	310	10
Sr^{2+}	59,45	3,09	4,2	1,13	310	10
Ba^{2+}	63,63	2,88	4,1	1,35	290	9—10
Zn^{2+}	53,0	3,46	4,4	0,74	360	12
La^{3+}	69,75	3,95	4,6	1,15	410	13—14

§ 10. Числа переноса ионов

Одним из важных понятий в электрохимии является *число переноса ионов*. В электролитах электричество переносится одновременно положительными и отрицательными ионами, потому, естественно, возникает вопрос, каково участие в этом процессе ионов каждого знака (например, доля Ba^{2+} и Cl^- в растворе $BaCl_2$; доля K^+, Al^{3+} и SO_4^{2-} в растворе алюминиевых квасцов).

Количество переносимого электричества определяется концентрацией ионов и скоростью их движения. Поскольку в одно-одновалентном электролите концентрации катионов и анионов одинаковы, участие их в переносе электричества, очевидно, зависит лишь от относительной скорости их движения. Известно, что скорости движения катионов и анионов могут быть существенно различными, потому и числа переноса должны быть разными. Это было установлено Гитторфом (1854) на основании изучения изменения концентрации электролита у электродов при прохождении тока.

Числом переноса иона называется доля прошедшего через электролит электричества, перенесенная данным родом ионов, т. е. *число переноса иона* — это отношение количества электричества, перенесенного ионами данного рода сквозь какое-либо поперечное сечение электролита, к общему количеству электричества I, прошедшего через электролит сквозь это сечение.

Установим связь между числами переноса и скоростями движения ионов. Очевидно, доля перенесенного ионом количества электричества равна доле силы тока, приходящейся на данный род ионов.

Обозначив количество электричества, перенесенное катионами, через I_+, получим для числа переноса катиона

$$t_+ = \frac{I_+}{I}$$

для анионов

$$t_- = \frac{I_-}{I}$$

Так как $I_+ + I_- = I$, то, очевидно, для вещества, распадающегося на ионы двух родов

$$t_+ + t_- = \frac{I_+ + I_-}{I} = 1$$

Когда градиент потенциала не равен единице ($E/l \neq 1$), получаем, аналогично изложенному выше [см. стр. 401 и уравнения (XVII, 5) и (XVII, 6)]

$$I_+ = \frac{uqc_+FE}{l}$$

$$I_- = \frac{uqc_-FE}{l}$$

$$I = I_+ + I_- = \frac{(u+v)\,qcFE}{l}$$

Тогда

$$\left.\begin{aligned} t_+ &= \frac{I_+}{I} = \frac{u}{u+v} = \frac{U}{U+V} \\ t_- &= \frac{I_-}{I} = \frac{v}{u+v} = \frac{V}{U+V} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(XVII, 22)}$$

Таким образом, число переноса равно отношению скорости движения (или подвижности) данного иона к сумме скоростей движения (или подвижностей) катиона и аниона. Так как подвижности катиона и аниона изменяются с концентрацией и температурой в общем случае неодинаково, то и числа переноса являются функцией концентрации и температуры. Однако числа переноса выражают от-

ношение подвижностей, поэтому их зависимость от концентрации и температуры более слабая.

Выведенное соотношение позволяет вычислить числа переноса, если известны соответствующие значения подвижностей ионов. С другой стороны, опытное определение числа переноса дает возможность вычислить подвижности. Из уравнений (XVII, 22) видно, что

$$U = t_+ (U + V) = t_+ \lambda$$
$$V = t_- (U + V) = t_- \lambda$$

т. е. число переноса не является характеристикой только данного иона, так как зависит от подвижности парного с ним иона. Например, число переноса иона хлора в различных электролитах выражается следующими величинами:

Электролит	KCl	NaCl	LiCl	HCl
$t_-(Cl^-)$	0,506	0,604	0,670	0,170

Экспериментально числа переноса определяются по изменению концентраций ионов у электродов (метод Гитторфа).

На рис. XVII, 7 изображена схема движения ионов (переноса электричества) в растворе соляной кислоты при электролизе. Разделим мысленно ванну с электролитом на три отделения: I — анодная часть (анолит); II — центральная часть; III — катодная часть (католит). В процессе электролиза в отделении II концентрация электролита не изменяется, в отделениях I и III — изменяется. В верхней части чертежа *А* схематически изображено распределение ионов растворенного вещества. До электролиза концентрация раствора во всех отделениях одинакова: на рисунке показано, что в каждом из отделений находится по шести пар ионов. Абсолютная скорость движения H^+ приблизительно в 5 раз больше, чем скорость Cl^-, поэтому в течение определенного промежутка времени при электролизе ионы H^+ пройдут слева направо путь, в 5 раз больший, чем ионы Cl^- за то же время справа налево. В результате через поперечные сечения I/II и II/III слева пройдет в 5 раз больше ионов H^+ направо, чем ионов Cl^- налево (*Б*). В катодном пространстве появится шесть лишних ионов водорода, а в анодном — столько же лишних ионов хлора. Эти ионы разряжаются на электродах и выделяются в виде газов (В). В анодном пространстве остается одна пара ионов, в катодном — пять пар ионов. Убыль электролита

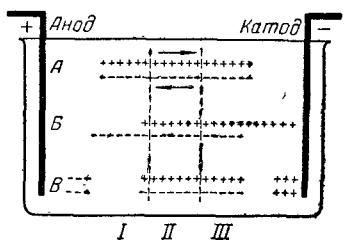


Рис. XVII, 7. Схема переноса электричества ионами (определение чисел переноса по Гитторфу).

у анода P_A (пять пар ионов) в 5 раз больше убыли электролита у катода P_K (одна пара ионов). Отношение P_A/P_K равно отношению абсолютных скоростей катиона и аниона (в нашем случае пяти). Это отношение равно отношению подвижностей U/V.

Очевидно, числа переноса t_+ и t_- определятся из отношений

$$t_+ = \frac{U}{U+V} = \frac{P_A}{P_A+P_K}; \qquad t_- = \frac{U}{U+V} = \frac{P_K}{P_A+P_K} \qquad \text{(XVII, 23)}$$

и в рассмотренном примере $t_+(H^+) \approx 5/6 = 0{,}83$; $t_-(Cl^-) \approx 1/6 = 0{,}17$, откуда видно, что количество ионов данного типа, участвующих в переносе электричества через любое поперечное сечение электролита, даже в простейшем случае никак не связано с количеством ионов, передавших свой заряд электроду. Если при электролизе на одном из электродов происходит растворение вещества, то соотношения (XVII, 23) изменяются, но возможность вычислить числа переноса по изменению концентрации у электродов остается.

Рассмотрим электролиз раствора $AgNO_3$, в который помещены серебряные электроды. Пусть числа переноса Ag^+ и NO_3^- равны t_+ и t_-. Пропустим через раствор 1 *фарадей* электричества. Тогда около электродов произойдут следующие изменения количеств ионов. У анода появятся t_- *г-экв* анионов, исчезнут t_+ *г-экв* катионов. При передаче тока от анода перейдет в раствор 1 *г-экв* катионов. Таким образом, в анодном пространстве появятся t_- *г-экв* анионов и $1 - t_+ = t_-$ *г-экв* катионов, т. е. появятся t_- *г-экв* растворенной соли.

У катода появятся t_+ *г-экв* катионов, на катоде выделится 1 *г-экв* катионов и исчезнут t_- *г-экв* анионов. В катодном пространстве исчезнут $1 - t_+ = t_-$ *г-экв* катионов и t_- *г-экв* анионов, т. е. исчезнут t_- *г-экв* растворенной соли. В этом случае прирост количества соли в анодном пространстве будет равен убыли количества соли в катодном пространстве, причем обе величины будут равны числу переноса аниона.

Определенные по методу Гитторфа числа переноса не являются истинными, так как этот метод не учитывает сольватации ионов. Определенные по методу Гитторфа числа переноса называются *кажущимися числами переноса.*

Измеряемые в методе Гитторфа концентрации и вычисляемые по ним изменения количества вещества в катодном и анодном пространствах определяются на самом деле не только количеством катионов и анионов, поступивших в эти пространства и покинувших их, но, как получалось в рассмотренных выше случаях, и количеством растворителя, перенесенного этими ионами в виде сольватных оболочек. Оболочки ионов разных знаков неодинаковы по величине. Пусть средние числа молекул воды, входящих в сольватные оболочки ионов H^+ и Cl^-, равны соответственно n и m. Тог-

да в разобранной выше схеме электролиза раствора HCl при прохождении 1 *фарадея* электричества в катодном пространстве масса растворителя увеличится на $\tau_+ n - \tau_- m$ *моль*, а в анодном пространстве уменьшится на ту же величину. Здесь τ_+ и τ_- — уже *истинные числа переноса*. Существование рассмотренного эффекта можно легко установить, прибавив к электролиту недиссоциирующее на ионы вещество, например сахар или мочевину. После электролиза концентрация прибавленного неэлектролита (вычисленная по отношению к воде) окажется по-разному изменившейся у электродов, причем у одного из них она увеличится, а у другого уменьшится. Учитывая изменения концентрации прибавленного неэлектролита при определении чисел переноса, можно ввести поправку на перенос воды из анодного пространства в катодное в виде сольватных оболочек и найти истинные числа переноса τ_+ и τ_-.

Пусть в исходном электролите N_1 *моль* воды содержали N_2 *моль* соли. Из анодного пространства в катодное при переносе 1 *фарадея* переходит число молей воды $\tau_+ n - \tau_- m = y$, что уменьшает концентрацию растворенной соли. Считая y малой величиной по сравнению с числом молей воды в катодном пространстве, обнаруживаем, что увеличение массы воды в катодном пространстве приводит к кажущемуся уменьшению числа грамм-ионов соли в катодном пространстве на величину $(x_2/x_1)y$, (где x_2 и x_1 — мольные доли растворенной соли и воды в растворе). Чтобы найти истинное число переноса τ_+, эту величину нужно прибавить к значению t_+:

$$\tau_+ = t_+ + \frac{x_2}{x_1} y$$

Очевидно

$$\tau_- = t_- - \frac{x_2}{x_1} y$$

В табл. XVII, 8 приведены величины t_+ и τ_+ для некоторых электролитов.

Таблица XVII, 8. **Истинные τ_+ и кажущиеся t_+ числа переноса катионов некоторых электролитов при 25 °С** ($c = 1{,}3$ *г-экв/л*)

Соль	y	t_+	τ_+
HCl	0,24	0,820	0,844
LiCl	1,5	0,278	0,304
NaCl	0,76	0,366	0,383
KCl	0,60	0,482	0,495
CsCl	0,33	0,485	0,491

Следует отметить, что точно определить величину y очень трудно, и обычно в значения t_+, найденные опытным путем по методу Гитторфа, поправки не вводятся. В разбавленных растворах разница между τ и t меньше, чем в концентрированных, так как x_2/x_1 мало.

Зависимость чисел переноса от концентрации обычно невелика, она иллюстрируется табл. XVII, 9. Однако в некоторых случаях число переноса сильно изменяется с концентрацией и может оказаться равным нулю и даже меньше нуля (например, для концентрированного раствора CdI_2 $t_+ < 0$). Это можно объяснить образованием комплексных анионов, например CdI_4^{2-}. С ростом концентрации раствора растет концентрация ионов и для Cd^{2+} число переноса, рассчитанное на все количество кадмия, принимаемого за Cd^{2+} без учета комплексообразования, становится меньше нуля.

Таблица XVII, 9. **Зависимость чисел переноса катионов t_+ от концентрации в водных растворах некоторых электролитов при 25 °С**

Концентрация *г-экв/л*	t_+ в растворах солей								
	HCl	LiCl	NaCl	KCl	KNO_3	$AgNO_3$	$BaCl_2$	K_2SO_4	$LaCl_3$
0,01	0,8251	0,3289	0,3918	0,4902	0,5084	0,4648	0,440	0,4829	0,4625
0,02	0,8263	0,3261	0,3902	0,4901	0,5087	0,4652	0,4375	0,4848	0,4576
0,05	0,8292	0,3211	0,3876	0,4899	0,5093	0,4664	0,4317	0,4870	0,4482
0,1	0,8314	0,3168	0,3854	0,4898	0,5103	0,4682	0,4253	0,4890	0,4375
0,2	0,8337	0,3112	0,3821	0,4894	0,5120	—	0,4162	0,4910	0,4233
0,5	—	0,300	—	0,4888	—	—	0,3986	0,4909	0,3958
1,0	—	0,287	—	0,4882	—	—	0,3792	—	—

Влияние температуры на числа переноса незначительно. Во многих случаях числа переноса при повышении температуры приближаются к 0,5, т. е. подвижности катиона и аниона становятся почти одинаковыми. Однако это не всегда так. Например, числа переноса в растворах KCl с повышением температуры становятся меньше 0,5 (см. табл. XVII, 10)

Таблица XVII, 10. **Числа переноса t_+ при различных температурах**

Температура, °С	t_+ при $c=0{,}01$ *г-экв* в растворах		Температура, °С	t_+ при $c \to 0$ в растворах	
	HCl	$BaCl_2$		KCl	NaCl
0	0,846	0,387	15	0,4928	0,3929
18	0,833	0,397	25	0,4905	0,3962
30	0,822	0,404	35	0,4889	0,4002
50	0,801	—	45	0,4872	0,4039

Растворы одной и той же соли в разных растворителях имеют различные числа переноса; так, для Na^+ в растворах NaCl имеем:

Растворитель	H_2O	C_2H_5OH	CH_3COCH_3
t_+	0,402	0,471	0,397

Это изменение числа переноса в основном объясняется различной степенью сольватации катионов и анионов в зависимости от растворителя.

§ 11.* Прохождение электрического тока через расплавленные соли

Расплавленные соли и окислы во многом похожи на кристаллические ионные решетки, из которых они образуются при плавлении. В расплавах сохраняется квазикристаллический порядок чередования ионов разного знака; этот порядок лишь незначительно нарушается тепловым движением ионов. Очевидно, что в расплаве при температурах, близких к температурам плавления, имеются в относительно свободном состоянии те же ионы, которые характерны для соли в кристаллическом состоянии. Например, в расплаве криолита есть ноны AlF_6^{3-} и Na^+; Al_2O_3, растворенный в жидком криолите, дает ионы Al^{3+} и O^{2-}. Однако при повышении температуры возможно образование и других ионов, например AlF_5^{2-}, AlF_4^-, AlF_2^+, AlO^+, AlO_3^{3-}.

Таблица XVII, 11. **Удельные электропроводности расплавленных солей при температурах, незначительно превышающих температуры плавления**

Соль	Температура, °С	Удельная электропроводность, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Соль	Температура, °С	Удельная электропроводность, $ом^{-1} \cdot см^{-1}$
LiCl	620	5,860	$MoCl_5$	216	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$
NaCl	805	3,540	WCl_5	255	$0{,}67 \cdot 10^{-6}$
KCl	800	2,420	UCl_4	570	0,340
RbCl	783	1,490	CuCl	480	3,270
CsCl	660	1,140	AgCl	500	3,910
LiF	905	20,300	AgBr	450	2,930
NaF	1000	4,010	AgI	600	2,520
KF	860	4,140	$ZnCl_2$	336	0,0024
NaBr	800	3,060	$CdCl_2$	580	1,878
NaI	700	2,560	$CdBr_2$	576	1,074
KI	700	1,390	CdI_2	399	0,209
$AlCl_3$	200	$0{,}56 \cdot 10^{-6}$	HgCl	529	1,000
$AlBr_3$	195	$0{,}09 \cdot 10^{-6}$	NaOH	350	2,380
AlI_3	209	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$	KOH	400	2,520
$NaNO_3$	310	0,997	Na_2CO_3	850	2,370
KNO_3	350	0,666	K_2CO_3	950	2,120
$InCl_3$	594	0,417	Na_2SO_4	900	2,230
$InBr_3$	445	0,167	K_2SO_4	1100	1,840
TlCl	450	1,700	$RbNO_3$	341	0,490
TlBr	460	0,807	$CsNO_3$	446	0,594
$SnCl_2$	253	0,780	$LiNO_3$	265	0,867
$PbCl_2$	508	1,478	$AgNO_3$	247	0,817
$ThCl_4$	814	0,640	$CaCl_2$	800	2,020
$BiCl_3$	250	0,406	$MgCl_2$	800	1,700
$TeCl_4$	236	0,115	Na_3AlF_6	1,020	2,670

Расплавы солей обладают ионной проводимостью, поэтому к ним применим закон Фарадея. Расстояния между ионами в расплавах малы, следовательно электростатические взаимодействия ионов очень велики. С другой стороны, ионы в расплавах обладают большой кинетической энергией, поэтому трудно говорить о степени диссоциации расплавов. Можно предполагать полную диссоциацию солей в расплаве. Однако при сравнительно низких температурах плотная упаковка ионов препятствует более или менее свободному их движению. Каждый ион в расплаве занимает (в среднем по времени) место, соответствующее минимальной потенциальной энергии относительно соседних ионов; положение ионов аналогично положению их в кристаллической решетке при равновесии. В связи с миграцией энергии каждый ион колеблется около положения равновесия, потенциальная энергия его при отклонении от равновесного состояния увеличивается. Такое смещение ионов вызывает нарушения структуры расплава, подобные дефектам кристаллической решетки. Как и дефекты решетки полупроводника, нарушения в структуре расплава обусловливают в первую очередь его электропроводность. Нарушений в расплаве несравненно больше, чем в кристалле, поэтому электропроводность расплавленных солей велика и с повышением температуры растет. Было предложено (Б. Ф. Марков и Ю. К. Делимарский) считать долю «свободных», не занимающих равновесного положения ионов степенью диссоциации расплава и оценивать эту величину на основании электропроводности. В табл. XVII, 11 приведены величины удельных электропроводностей некоторых расплавленных солей при температурах, близких к температурам плавления. Эти величины в десятки раз превышают удельные электропроводности водных электролитов средних концентраций. Однако если учесть высокую концентрацию расплавленных солей и высокую их температуру, то следует признать электропроводность расплавов сравнительно низкой. Действительно, эквивалентные электропроводности галогенидов калия при 750—900 °С составляют примерно 90—120 *см²/(г-экв·ом)* для хлоридов кальция, стронция и бария при температурах плавления — от 50 до 60 *см²/(г-экв·ом)*.

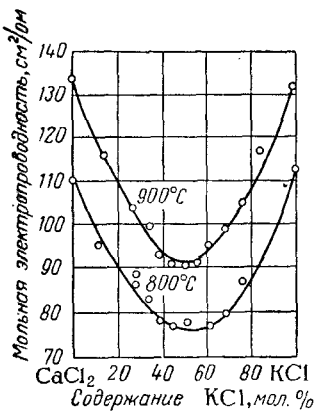


Рис. XVII, 8. Мольная электропроводность расплава бинарной системы $CaCl_2$—KCl.

Электропроводность расплавленных солей, как правило, с температурой увеличивается (исключение составляют соли ртути, индия и некоторые другие). Особенно быстро увеличивается электропроводность при температурах, незначительно превышающих температуры плавления.

Электростатическая теория растворов объясняет сравнительно малую электропроводность расплавленных солей огромным тормозящим влиянием ионной атмосферы, которая здесь имеет характер ближнего окружения каждого иона ионами противоположного знака. Растворитель, уменьшающий взаимодействие ионов, отсутствует, а расстояния между ионами очень малы. Вследствие отсутствия сольватации подвижности ионов в расплавах непосредственно связаны с их радиусами, и в ряду щелочных катионов наблюдается правильная последовательность подвижностей: $U_{Li^+} > U_{Na^+} > U_{K^+}$.

Структура расплавов солей существенно отличается от структуры растворов — электролитов, и не следует механически переносить закономерности, характерные для расплавов, на растворы и наоборот.

В расплавах нескольких солей зависимость электропроводности от состава имеет весьма различный вид, часто эта зависимость очень сложна. На рис. XVII, 8 изображена кривая зависимости мольной электропроводности бинар-

ной системы $CaCl_2$—KCl от состава, имеющая минимум. Кривые зависимости удельной электропроводности от состава у некоторых расплавов, например KCl—$ZnSO_4$ и расплава K_2SO_4—$ZnSO_4$, имеют сложную конфигурацию (рис. XVII, 9), что указывает на образование комплексных ионов, вследствие чего ионный состав раствора с изменением концентрации резко изменяется.

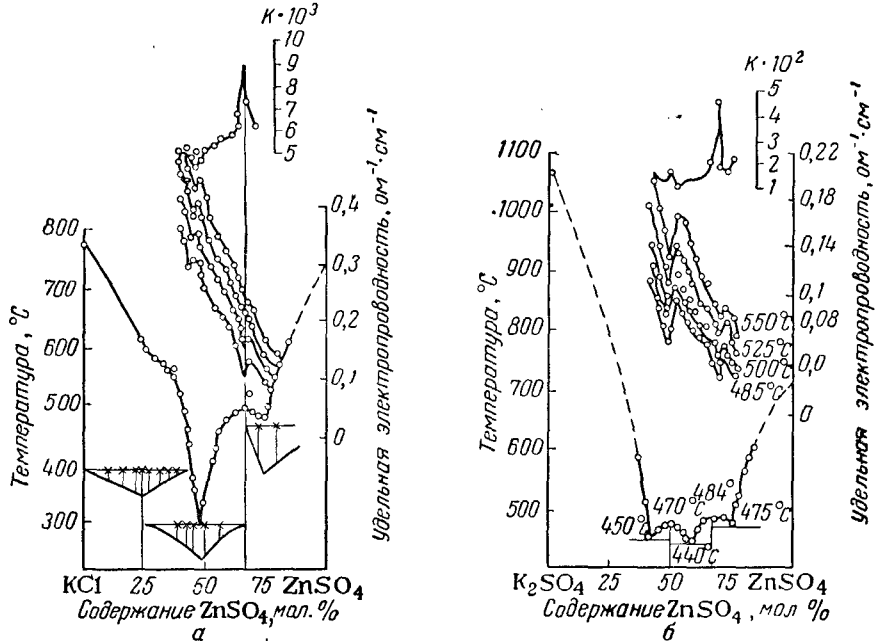


Рис. XVII, 9. Зависимость удельной электропроводности от состава для расплавов KCl—$ZnSO_4$ (*а*) и K_2SO_4—$ZnSO_4$ (*б*).

Известны случаи хорошей проводимости расплавов двух веществ, расплав каждого из которых в отдельности не проводит ток. Таков, например, расплав $AlBr_3$—$SbBr_3$. Здесь, очевидно, образуются комплексы, распадающиеся на ионы (см. гл. XVII, § 7).

Числа переноса можно, очевидно, определять только в расплавах нескольких солей. Результаты определений чисел переноса в расплавленных солях или смесях солей указывают на сложность строения расплавов, отражающуюся на участии отдельных ионов в переносе электричества. Так, в расплаве KCl—$MgCl_2$ величина $t_+(K^+) = 0{,}70$ и $t_+(Mg^{2+}) = 0{,}14$, тогда как в расплаве $2KCl — MgCl_2$ — $t_+(K^+) = 0{,}72 \div 0{,}79$ и $t_+(Mg^{2+}) = 0{,}0$.

Изучение электропроводности бинарных и более сложных солевых расплавов в зависимости от состава и температуры — ценный метод физико-химического анализа, позволяющий изучать взаимодействие компонентов в расплаве.

§ 12.* Электропроводность твердых солей

При комнатной температуре твердые соли (за немногими исключениями, например Ag_2HgI_4) очень плохо проводят электрический ток. При повышении температуры они часто становятся хорошими проводниками, имеющими некоторые интересные особенности.

Так, при электролизе гидридов (LiH, CaH_2) водород выделяется не на катоде, как обычно, а на аноде. Это обстоятельство указывает на то, что в гидриде перемещаются не протоны, а отрицательно заряженные ионы водорода (H^-), которые и разряжаются на аноде.

Очень часто в твердых солях появляется так называемая *униполярная* (односторонняя) проводимость — электрический ток в них представляет собой движение или только положительных, или только отрицательных ионов. Наличие односторонней проводимости можно доказать экспериментально. Можно, например, зажать несколько столбиков иодистого серебра между серебряными электродами и пропускать через этот проводник ток при повышенной температуре. Пропустив через соль 96,5 *к* электричества, разберем систему и взвесим составные части. Оказывается, масса серебряного анода уменьшилась на 108 *мг*, масса катода увеличилась на такую же величину, а масса столбиков AgI осталась неизменной. Эти результаты ясно показывают, что переносчиком тока в кристаллическом AgI являются только ионы серебра. Таким образом, для твердого AgI имеем $t_+ = 1$, $t_- = 0$.

Только катионами ($t_+ = 1$) ток переносится в следующих солях:

Соль	NaCl KCl NaF	AgCl	AgBr	AgI	CuI	Cu_2S
Температура, °C . .	ниже 400—500	350	300	400	400—500	200

Часто наблюдается обратное явление, т. е. подвижностью обладают лишь анионы ($t_- = 1$):

Соль	BaF_2	$BaCl_2$	$BaBr_2$	PbF_2	$PbBr_2$
Температура, °C . .	500	400—700	250—365	200	250—365

Во многих случаях при повышении температуры и второй ион начинает участвовать в электропроводности, и число переноса иона становится меньше единицы. Кроме того, возможны переходы от анионной проводимости к катионной и наоборот. Так, для PbI_2 при 155 °C $t_- = 1$, а при 376 °C $t_+ = 1$.

Униполярная проводимость объясняется в основном наличием в решетке соли свободных (вакантных) узлов катионов или анионов. Эти вакантные места («дырки») несут эффективный заряд и в электрическом поле передвигаются, создавая электрический ток.

Кристаллы NaCl становятся электропроводными при 620 °C, причем $t_+ = 0{,}883$ и $t_- = 0{,}117$, т. е. в основном электричество переносится ионами натрия. Иногда твердые соли характеризуются электронной проводимостью, а также смешанной проводимостью, т. е. электричество переносится как ионами, так и электронами. Так, электропроводность $Ag_2S(\beta)$ на 80% ионная и на 20% электронная. Для CuCl при высокой температуре характерен переход от ионной к смешанной проводимости.

§ 13.* Электропроводность растворов в жидком аммиаке

Жидкий аммиак обладает способностью растворять щелочные металлы с образованием окрашенных, хорошо проводящих ток растворов. Электропроводность этих растворов обусловлена взаимодействием атомов щелочного металла с молекулами аммиака, в результате которого происходит ионизация атомов металла, причем электроны связываются молекулами аммиака:

$$Me + NH_3 \rightleftarrows Me^+ + NH_3^-$$

По мере увеличения концентрации эквивалентная электропроводность сначала уменьшается, как и в водных растворах, а затем (при концентрациях выше 0,05 н.) электропроводность резко возрастает и достигает величины, характер-

ной для металлов. Таким образом, кривая электропроводность — концентрация натрия имеет резко выраженный минимум (рис. XVII, 10). Это объясняется тем, что при относительно небольших концентрациях натрия в растворе электроны, отщепляемые атомами натрия, полностью связываются молекулами аммиака. В результате образуются необычные для аммиака отрицательные ионы NH_3^-, т. е. электропроводность становится ионной и, следовательно, уменьшается с концентрацией. Очевидно, при концентрациях выше 0,05 н. электроны, отщепляемые атомами натрия, уже не полностью связываются молекулами аммиака и, оставаясь свободными, обусловливают появление очень высокой электронной проводимости.

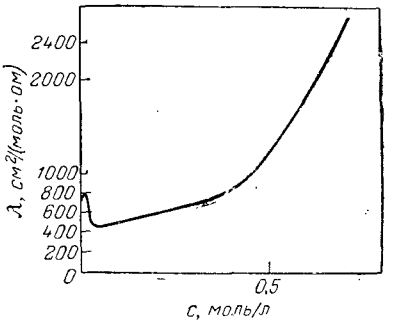
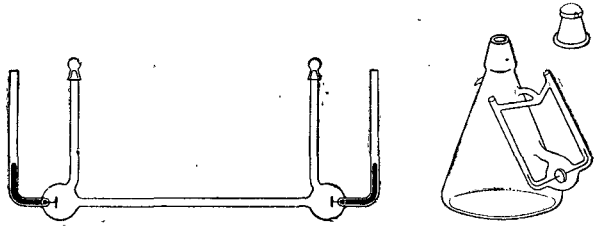


Рис. XVII, 10. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов натрия в жидком аммиаке от концентрации.

§ 14.* Методы измерения электропроводности электролитов

Чтобы точно измерить электропроводность электролита, необходимо: 1) точно измерить температуру и поддерживать ее постоянной с помощью термостата; 2) устранить поляризацию электродов (т. е. изменение состояния поверхности электродов и концентрации электролита вокруг электродов в процессе измерений) и 3) точно измерить электрические величины.

Поляризацию можно устранить платинированием платиновых электродов (т. е. покрытием их путем электролиза тонким слоем платиновой черни и, таким образом, увеличением поверхности электродов) и применением переменного тока с частотой 500—2000 *гц* для устранения концентрационной поляризации. Для измерения электропроводности используют сосуды самой различной формы. Сосуд снабжен двумя одинаковыми плоскими параллельными электродами, закрепленными так, чтобы расстояние между ними не изменялось. На рис. XVII, 11



а *б*

Рис. XVII, 11. Сосуды для измерения электропроводности.

показаны формы сосудов, рекомендуемых для определения электропроводности при больших (рис. XVII, 11, *а*) и при малых (рис. XVII, 11, *б*) концентрациях.

Схема установки для определения электропроводности показана на рис. XVII, 12. Прибор представляет собою контур *abc*. Между *b* и *c* в цепь включен сосуд для измерения электропроводности. Сопротивление его обозначено через *W*, между *a* и *c* — магазин сопротивления *R*. Отрезок *ab* представляет собой тонкую металлическую (Pt, Mn, манганиновую и т. п.) однородную проволоку длиной в 1 *м*, натянутую на линейку с делениями. В точках *a* и *b*

подсоединяются провода, по которым подается переменный ток от вторичной обмотки катушки Румкорфа v или от генератора звуковой частоты. Для определения сопротивления жидкостей применяют переменный ток, а не постоянный во избежание электролиза и поляризации. При переменном токе очень чувствительным инструментом, обнаруживающим присутствие или отсутствие тока, является низкоомный телефон (в последнее время применяется катодный осциллограф). Телефон включается между точкой c и подвижным контактом d.

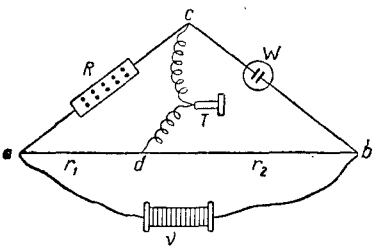


Рис. XVII, 12. Схема установки для измерения электропроводности электролита.

Сопротивление раствора определяется при таком положении контакта d, при котором в телефонной трубке не слышно никакого звука, и следовательно, ток в линии cd отсутствует. При этом положении контакта согласно закону Кирхгофа сопротивления R, W, r_1, r_2 связаны соотношением

$$\frac{R}{W} = \frac{r_1}{r_2}$$

Если проволока однородна, то сопротивления r_1 и r_2 отрезков ad и db пропорциональны длинам этих отрезков, т. е.

$$\frac{R}{W} = \frac{ad}{db} \quad \text{или} \quad W = R\frac{db}{ad}$$

Общее сопротивление сосуда с раствором и удельное сопротивление раствора ρ связаны соотношением

$$W = \rho\frac{l}{s} \quad \text{или} \quad M = \rho c$$

где $c = l/s$; l — расстояние между электродами; s — площадь каждого из электродов.

Величина c называется *емкостью сопротивления сосуда*. Удельная электропроводность $\varkappa = 1/\rho$, и следовательно

$$\varkappa = \frac{c}{W}$$

Емкость c сосуда находится по этой же формуле. Для этого измеряется сопротивление W залитого в сосуд раствора хлористого калия с известной удельной электропроводностью.

Таблица XVII, 12. **Удельная электропроводность растворов хлористого калия**

Моляльность раствора (приблизительно)	Точный состав раствора в $г$ KCl на 1000 $г$ *	$\varkappa$, $ом^{-1}$, $см^{-1}$ при температуре		
		0 °C	18° C	25 °C
1	7,41352	0,0651	0,09779	0,11128
0,1	7,41913	0,007134	0,01114	0,012849
0,01	0,745263	0,0007733	0,0012199	0,001408

* Приведено к условиям в вакууме.

Удельные электропроводности стандартных растворов KCl, по данным Джонса и Бредшо, приведены в табл. XVII, 12. Указанные авторами весовые концентрации растворов не зависят от возможных изменений молекулярных весов и стандарта для единицы объема в будущем.

Использование переменного тока позволяет измерять электропроводность электролитов с высокой точностью, но при этом возникают затруднения, связанные с наличием электрической емкости и самоиндукции (особенно первой) в электрической схеме, тогда как необходимо измерять только омическое сопротивление. При использовании постоянного тока перечисленные затруднения отпадают, но возникает концентрационная поляризация. Чтобы избежать появления концентрационной поляризации, измеряют разность потенциалов между специальными, строго обратимыми электродами, расположенными на значительном расстоянии от питающих электродов. Современная потенциометрия позволяет измерять E с точностью до 0,0001%. На рис. XVII, 13 изображен один из сосудов, где C и D — электроды для измерения разности потенциалов, а A и B — питающие электроды. Измеряется разность потенциалов E_1 при токе постоянной силы между электродами A и B и разность потенциалов E_0 на концах точно известного сопротивления W_0, включенного последовательно с сосудом; очевидно, искомое сопротивление W_1 определяется из соотношения

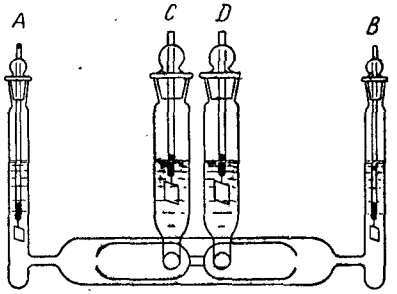


Рис. XVII, 13. Схема прибора для измерения электропроводности электролита с использованием постоянного тока.

$$\frac{E_1}{W_1} = \frac{E_0}{W_0} \qquad \text{(XVII, 24)}$$

§ 15.* Методы измерения чисел переноса

Используются три экспериментальных метода измерения чисел переноса: 1) классический метод Гитторфа; 2) метод движущейся границы и 3) метод, связанный с определением диффузионного потенциала.

Метод Гитторфа, применявшийся его автором в течение нескольких десятилетий, начиная с 1853 г., используется и до сих пор принципиально в том же виде (введены лишь некоторые технические усовершенствования). Сосуд для определения чисел переноса по методу Гитторфа состоит из трех отделений: анодного, катодного и промежуточного. Электролит, находящийся в каждом из отделений, можно исследовать самостоятельно.

На рис. XVII, 14 изображен сосуд для определения чисел переноса, предложенный Уошберном. Анодная часть (слева) содержит анод в виде серебряной спирали, покрытой кристаллами серебра, катодная — серебряный диск, покрытый гранулированным AgCl. Сосуд Уошберна можно использовать и для определения изменения концентрации недиссоциирующего компонента при измерении истинных чисел переноса.

Метод движущейся границы состоит в наблюдении движения границы ab между двумя растворами различной плотности при прохождении через них тока (рис. XVII, 15). Растворы имеют общий ион, например анион A^-. Раствор-индикатор L^+A^- с большей плотностью находится внизу, изучаемый раствор M^+A^- с концентрацией c — наверху. Ток идет так, что катионы перемещаются снизу вверх. Необходимо, чтобы подвижность иона L^+ была больше, чем подвижность

иона M^+. Через определенное время после начала пропускания тока (пусть прошло ε к электричества) граница перемещается от *аб* до *вг*. Очевидно, за это

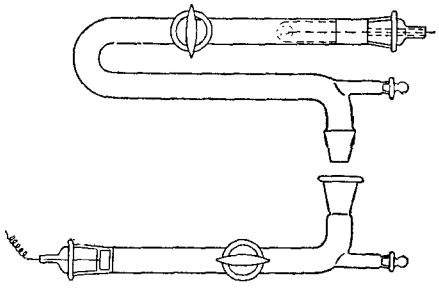


Рис. XVII, 14. Сосуд Уошберна для определения чисел переноса по методу Гитторфа.

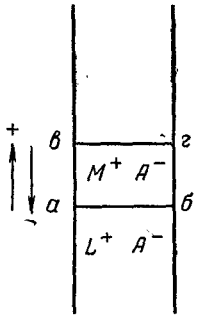


Рис. XVII, 15. Схема для определения чисел переноса методом движущейся границы.

время вверх через сечение *аб* прошли катионы M^+, находившиеся в объеме *абвг*, равном V *см*^{3}, т. е. cV *г-экв* L^+; отсюда число переноса катиона M^+

$$t_+ = \frac{VcF}{\varepsilon} \qquad \text{(XVII, 25)}$$

Необходимо учитывать изменение объема раствора в результате электрохимических реакций. Можно фиксировать исходную границу *аб* раздела двух электролитов на пористой стеклянной перегородке, а затем аналитически определять количество катиона L^+, прошедшего снизу вверх через перегородку во время прохождения тока. В этом случае определяется число переноса катиона L_+, а катион M^+ становится индикатором.

ГЛАВА XVIII

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

§ 1. Введение

Диссоциация растворенных веществ на ионы подчиняется тем же законам химического равновесия, что и другие реакции. Наличие зарядов у образовавшихся ионов конечно не отражается на применимости первого и второго законов термодинамики и всех следующих из них выводов.

Рассматривая ионные равновесия в реальных растворах, необходимо каждый раз решать, можно ли в данном конкретном случае пользоваться уравнением равновесия, справедливым для идеальных растворов, или же в этом уравнении концентрации следует заменить активностями.

Слабые электролиты диссоциированы на ионы лишь незначительно, поэтому ионная сила таких растворов невелика даже при сравнительно больших концентрациях. Следовательно, мы допускаем лишь небольшую ошибку при расчетах равновесия, если вместо активностей пользуемся значениями концентраций ионов и молекул. Если раствор представляет собой смесь электролитов, то ионная сила раствора, зависящая от общей концентрации ионов, может оказаться настолько большой, что для расчета равновесия необходимо перейти от аналитических концентраций к активностям даже для тех ионов, концентрация которых мала. Иногда в выражение для константы равновесия достаточно ввести лишь активности ионов, так как активность недиссоциированных молекул очень незначительно зависит от ионной силы.

Концентрацию ионов (в *г-ион/л*) находят умножением концентрации электролита (в *моль/л*) на степень диссоциации α и на коэффициент z, показывающий, сколько ионов данного типа образуется при распаде одной молекулы. Например, при электролитической диссоциации $AlCl_3$ для Al_3^+ $z = 1$, а для Cl^- $z = 3$. Если молярность раствора c равна 0,1 и $\alpha = 0{,}4$, то концентрация ионов Al^{3+} равна $0{,}1 \cdot 1 \cdot 0{,}4 = 0{,}04$ *г-ион/л*, а концентрация Cl^- равна $0{,}1 \cdot 3 \cdot 0{,}4 = 0{,}12$ *г-ион/л*.

Диссоциация сильных электролитов равна 100% (или почти 100%), так что концентрации ионов можно считать равными молярности рассматриваемого вещества, умноженной на

соответствующее значение z. Благодаря полной диссоциации сильных электролитов ионная сила их растворов быстро растет с увеличением концентрации. Поэтому активность ионов можно считать равной их концентрации лишь в предельно разбавленных растворах.

Сильные, даже полностью диссоциированные электролиты при достаточно больших концентрациях образуют ионные пары, так что действительно свободными оказываются не все ионы, а лишь часть их. Иногда в растворах сильных электролитов имеются и настоящие недиссоциированные частицы, например $PbCl^+$ или TlCl. Наличие как ионных пар, так и недиссоциированных частиц позволяет говорить о ионном равновесии в сильных электролитах.

§ 2. Закон разведения

При диссоциации слабого электролита устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Рассмотрим простейший пример, когда молекула распадается только на два иона:

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad \text{(XVIII, 1)}$$

На основании закона действия масс имеем

$$K_a = \frac{a_{CH_3COO^-} a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH} a_{H_2O}} \qquad \text{(XVIII, 2)}$$

Как всякая константа равновесия, K_a зависит от температуры. Активность растворителя (в данном случае — воды) в разбавленных растворах можно считать постоянной. Это позволяет перенести a_{H_2O} в уравнении (XVIII, 2) в левую часть. Обозначим произведение $K_a a_{H_2O}$ через $K_{д,\,CH_3COOH}$. Тогда

$$K_{д,\,CH_3COOH} = \frac{a_{CH_3COO^-} a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}} \qquad \text{(XVIII, 3)}$$

Величина $K_д$ называется *термодинамической константой диссоциации* или сокращенно *константой диссоциации*.

Вода — тоже электролит, но не сильный, так как слабо диссоциирует на ионы; одновременно она является и растворителем. В связи с этим реакция диссоциации идет по уравнению

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

На основании закона действия масс имеем

$$K_a = \frac{a_{OH^-} a_{H_3O^+}}{a_{H_2O} a_{H_2O}} \qquad \text{(XVIII, 4)}$$

Поскольку концентрация образующихся ионов OH^- и H_3O^+ очень невелика, активность недиссоциированных молекул воды

можно считать не зависящей от степени диссоциации. Перенесем a_{H_2O} в левую часть и обозначим произведение $K_a a_{H_2O}$ через $K_{д,\,H_2O}$. Тогда

$$K_{д,\,H_2O} = \frac{a_{H_3O^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \qquad \text{(XVIII, 5)}$$

Величина $K_{д,\,H_2O}$ представляет собой термодинамическую константу диссоциации воды, а произведение $K_{д,\,H_2O} a_{H_2O}$ обозначается через K_w и называется *ионным произведением воды*:

$$K_w = a_{H_3O^+} a_{OH^-} \qquad \text{(XVIII, 6)}$$

Термодинамическая константа диссоциации и ионное произведение воды зависят от температуры. Обычно изменение константы диссоциации с повышением температуры невелико, например для кислот, перечисленных в табл. XVIII, 1, с повышением температуры от 0 до 20 °С константа диссоциации изменяется всего на 3—8%. Ионное произведение воды в этом же интервале температур возрастает более чем в 6 раз.

Таблица XVIII, 1. **Влияние температуры на константы диссоциации кислот и на ионное произведение воды**

Кислота	Константа диссоциации ($K_д \cdot 10^5$) при температуре						
	0 °С	10 °С	20 °С	30 °С	40 °С	50 °С	60 °С
Муравьиная	16,38	17,28	17,65	17,68	17,16	16,50	15,51
Уксусная	1,657	1,729	1,753	1,750	1,703	1,633	1,542
Пропионовая	1,274	1,326	1,338	1,326	1,280	1,229	1,160
н-Масляная	1,578	1,579	1,551	1,489	1,395	1,302	1,199
$K_w \cdot 10^{14}$	0,13	0,36	0,86	1,89	3,80	5,60	12,6

Как видно из табл. XVIII, 1, значения термодинамических констант диссоциации слабых кислот, растворенных в воде, проходят через максимум, который для приведенных в таблице кислот лежит в ингервале между 0 и 60 °С. Это можно объяснить влиянием двух противоположно направленных воздействий. С одной стороны, всякая диссоциация протекает с поглощением тепла, и, следовательно, при повышении температуры равновесие должно смещаться в сторону большей степени диссоциации. С другой стороны, при повышении температуры диэлектрическая проницаемость воды, служащей растворителем, уменьшается, а это способствует воссоединению ионов. Максимального значения константа диссоциации достигает при той температуре, при которой влияние второго фактора начинает преобладать.

Ионное произведение воды с повышением температуры непрерывно возрастает. В табл. XVIII, 1 дан ход изменения ионного произведения воды до 60 °С; при 100 °С $K_w = 74 \cdot 10^{-14}$; при 200 °С $K_w = 400 \cdot 10^{-14}$.

Заменив активности произведениями аналитических концентраций на соответствующие коэффициенты активности, получим, например, пользуясь моляльностью

$$K_{д,\,CH_3COOH} = \frac{m_{CH_3COO^-} m_{H_3O^+}}{m_{CH_3COOH}} \cdot \frac{\gamma'_{CH_3COO^-}\gamma'_{H_3O^+}}{\gamma'_{CH_3COOH}} \qquad \text{(XVIII, 7)}$$

Обозначим

$$\frac{m_{CH_3COO^-} m_{H_3O^+}}{m_{CH_3COOH}} = k_m \qquad \text{(XVIII, 8)}$$

Тогда

$$K_{д,\,CH_3COOH} = k_m \frac{\gamma'_{CH_3COO^-}\gamma'_{H_3O^+}}{\gamma'_{CH_3COOH}} \qquad \text{(XVIII, 9)}$$

Совершенно так же можно выразить термодинамическую константу диссоциации через молярность c и соответствующие коэффициенты активности f. Обозначив

$$\frac{c_{CH_3COO^-} c_{H_3O^+}}{c_{CH_3COOH}} = k_c \qquad \text{(XVIII, 10)}$$

получим

$$K_{д,\,CH_3COOH} = k_c \frac{f_{CH_3COO^-} f_{H_3O^+}}{f_{CH_3COOH}} \qquad \text{(XVIII, 11)}$$

Выразим общую концентрацию электролита в *моль/л* через c (молярность), степень диссоциации обозначим через α. Тогда *

$$[CH_3COO^-] = c\alpha; \quad [H_3O^+] = c\alpha; \quad [CH_3COOH] = c\,(1 - \alpha)$$

Уравнение для k_c принимает вид

$$k_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \qquad \text{(XVIII, 12)}$$

Последнее равенство является простейшей формой *закона разведения*, сформулированного Оствальдом в 1888 г. Очевидно, что чем больше k_c, тем выше степень диссоциации. Таким образом, величина k_c может служить мерой силы кислоты, т. е. мерой кислотности. Для умеренно слабых электролитов, например H_3PO_4 (первая ступень), $Ca(OH)_2$, $CHCl_2COOH$, значения k_c лежат в

* В дальнейшем для выражения концентрации мы часто будем пользоваться обозначениями $[CH_3COOH] = c_{CH_3COOH}$.

пределах от 10^{-2} до 10^{-4}. Для слабых электролитов, например CH_3COOH, NH_4OH, $k_c = 10^{-5} \div 10^{-9}$. При $k_c < 10^{-10}$ электролит считается очень слабым. Такими электролитами являются H_2O, C_6H_5OH, $C_6H_5NH_2$, HCN.

Если степень диссоциации очень мала, то величиной α можно пренебречь по сравнению с единицей, и формула (XVIII, 12) примет вид

$$k_c = c\alpha^2 \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt{\frac{k_c}{c}} \qquad \text{(XVIII, 13)}$$

т. е. степень диссоциации обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации электролита.

Если электролит распадается больше чем на два иона, то зависимость k_c от степени диссоциации соответственно усложняется. Например, при диссоциации $CaCl_2$ имеем

$$[Ca^{2+}] = c\alpha; \quad [Cl^-] = 2c\alpha \quad \text{и} \quad [CaCl_2] = c(1-\alpha)$$

откуда

$$k_c = \frac{c\alpha(2c\alpha)^2}{c(1-\alpha)} = \frac{4c^2\alpha^2}{1-\alpha} \qquad \text{(XVIII, 14)}$$

Соответственно при малой степени диссоциации

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{k_c}{4c^2}} \qquad \text{(XVIII, 15)}$$

Можно отметить, что для электролитов, распадающихся на два иона, значение k_c равно четверти концентрации, при которой $\alpha = 1/2$.

В разбавленных растворах значения подвижностей U и V незначительно отличаются от предельных значений подвижностей ($U \approx U_0$ и $V \approx V_0$), поэтому, разделив выражение (XVII, 13) на уравнение (XVII, 14), получим уравнение

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \qquad \text{(XVIII, 16)}$$

Подставив выражение (XVIII, 16) в формулу (XVIII, 12), получим

$$k_c = c\frac{\lambda^2}{\lambda_\infty^2\left(1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)} = c\frac{\lambda^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty-\lambda)} \qquad \text{(XVIII, 17)}$$

Величина k_c является постоянной только для очень разбавленных растворов, коэффициенты активности которых можно считать равными единице. Вообще же k_c — величина переменная. Некоторые авторы называют k_c *классической константой диссоциации*,

но правильнее ее называть *классической функцией диссоциации* или просто *функцией диссоциации.*

Если ионная сила раствора достаточно мала, то коэффициент активности недиссоциированной уксусной кислоты f_{CH_3COOH} близок к единице и уравнение (XVIII, 11) примет вид

$$K_{д.\ CH_3COOH} = k_c f_{CH_3COO^-} f_{H_3O^+} \qquad \text{(XVIII, 18)}$$

Величина $K_{д.\ CH_3COOH}$ в уравнениях (XVIII, 11) и (XVIII, 18), т. е. термодинамическая константа диссоциации, не зависит от концентрации.

§ 3. Термодинамическая константа диссоциации

Для точных расчетов ионных равновесий необходимо пользоваться термодинамической константой диссоциации из уравнения (XVIII, 18). Коэффициенты активности рассчитываются по формулам (XVI, 48), (XVI, 50) или (XVI, 52) (см. гл. XVI, § 7). В простейшем случае, когда молекула диссоциирует на два иона, имеем на основании выражения (XVIII, 9) при $\gamma'_{CH_3COOH} = 1$

$$\lg K_{д.\ CH_3COOH} = \lg k_m + 2 \lg \gamma'_{\pm} \qquad \text{(XVIII, 19)}$$

В разбавленных растворах [см. гл. XVI, § 7, уравнение (XVI, 48)]

$$\lg \gamma'_{\pm} = -Az_1z_2\sqrt{I}; \qquad I = \frac{1}{2}\sum m_i z_i^2; \qquad m_i = m\alpha$$

После подстановки получаем

$$\lg K_{д.\ CH_3COOH} = \lg k_m - 2Az_1z_2\sqrt{\frac{1}{2}\left(m_1\alpha z_1^2 + m_2\alpha z_2^2\right)} \qquad \text{(XVIII, 20)}$$

Но в рассматриваемом примере с уксусной кислотой $z_1 = z_2 = 1$, следовательно

$$\lg K_{д.\ CH_3COOH} = \lg k_m - 2A\sqrt{m\alpha} \qquad \text{(XVIII, 21)}$$

В водных растворах

$$A = \frac{1{,}823 \cdot 10^6}{(DT)^{3/2}} = \frac{1{,}823 \cdot 10^6}{(78{,}25 \cdot 298{,}2)^{3/2}} = 0{,}512 \quad \text{(при 25 °C)}$$

[см. гл. XVI, § 7, уравнение (XVI, 48)]

$$\lg K_{д.\ CH_3COOH} = \lg k_m - 1{,}024\sqrt{m\alpha} \qquad \text{(XVIII, 22)}$$

Последнее уравнение представляет собой уравнение прямой в координатах $\lg k_m - \sqrt{m\alpha}$. Для разбавленных растворов значения m (моляльность) и c (молярность) очень близки по величине так же, как и значения соответствующих коэффициентов активности γ' и f. Заменив m на c и γ' на f, получим аналогичное уравнение в координатах $\lg k_c - \sqrt{c\alpha}$ (рис. XVIII, 1). Как видно из рисунка, между $\lg k_c$ и $\sqrt{c\alpha}$ при небольших значениях $\sqrt{c\alpha}$ соблюдается линейная зависимость.

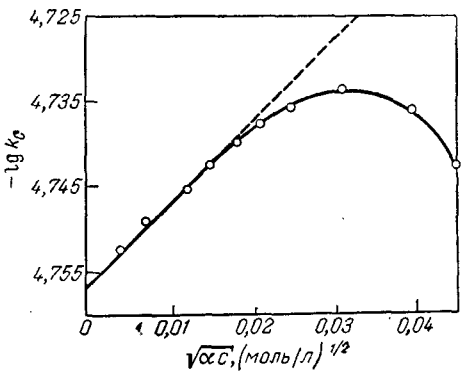


Рис. XVIII, 1. Зависимость $-\lg k_c$ от $\sqrt{ac}$ в водном растворе CH_3COOH.

По мере возрастания концентрации функция диссоциации k_c постепенно увеличивается и затем проходит через максимум. Опытные данные, по которым построена диаграмма на рис. XVIII, 1, приведены в табл. XVIII, 2.

Первая строка табл. XVIII, 2 найдена экстраполяцией.

Таблица XVIII, 2. **Основные параметры процесса диссоциации уксусной кислоты в водном растворе при 25 °С**

c	λ	α	$k_c \cdot 10^5$	$K_д \cdot 10^5$
0	390,59	1,0000	1,752	1,752
0,00002801	210,32	0,5384	1,768	1,752
0,00011135	127,71	0,3270	1,779	1,754
0,00021844	98,47	0,2470	1,781	1,751
0,0010283	48,13	0,1232	1,797	1,750
0,0024140	32,21	0,08245	1,809	1,750
0,0098421	16,367	0,04190	1,832	1,746
0,020000	11,567	0,02960	1,840	1,738
0,050000	7,356	0,01883	1,854	1,723
0,10000	5,200	0,01331	1,846	1,695
0,20000	3,650	0,009345	1,821	1,645

Термодинамическая константа диссоциации $K_{д,\,CH_3COOH}$, рассчитанная по формуле (XVIII, 20), остается практически постоянной до концентрации 0,01 *моль/л*. Затем она начинает падать.

§ 4. Определение истинной степени диссоциации

В формуле (XVIII, 16) для расчета степени диссоциации растворов — электролитов сопоставляются эквивалентная электропроводность при данном разбавлении, отвечающая некоторому конечному среднему расстоянию между наличными ионами, и эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении, т. е. при условиях, когда расстояния между ионами бесконечно велики. Подвижность ионов зависит от расстояний между ними. Поэтому правильнее сопоставлять эквивалентную электропроводность λ при данном разбавлении с эквивалентной электропроводностью λ' неосуществимого на практике раствора с той же концентрацией ионов, но полностью диссоциированного. Таким образом, истинное значение степени диссоциации можно найти из формулы

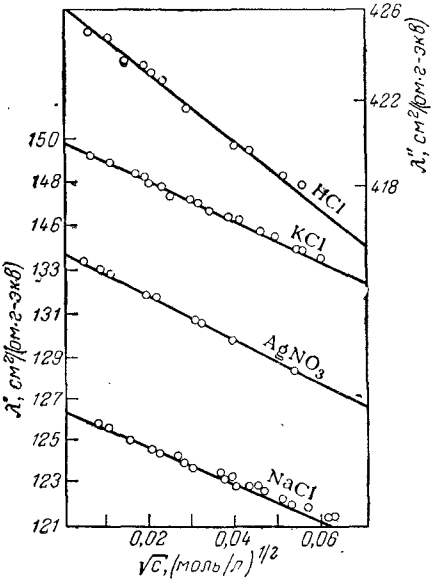


Рис. XVIII, 2. Проверка уравнения Онзагера.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_1} \qquad \text{(XVIII, 23)}$$

Эквивалентная электропроводность подобного раствора, конечно, меньше, чем λ_∞ изучаемого раствора, поэтому истинная степень диссоциации [уравнение (XVIII, 23)] всегда больше, чем степень диссоциации, рассчитанная по уравнению (XVIII, 16).

Метод расчета величины λ', заменяющей λ_∞, предложен Онзагером, который вывел формулу для одноодновалентных электролитов:

$$\lambda' = \lambda_\infty - \left[\frac{8{,}20 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}}\lambda_\infty + \frac{82{,}4}{(DT)^{1/2}\eta}\right]\sqrt{c'} \qquad \text{(XVIII, 24)}$$

где c' — концентрация ионов, *г-ион/л*.

Для очень разбавленных растворов сильных электролитов формула (XVIII, 24) хорошо подтверждается опытными данными (рис. XVIII, 2). При полной диссоциации одноодновалентных электролитов c' равно молярности c. При неполной диссоциации величину c' необходимо заменить произведением $c\alpha$, где c — молярность раствора; α — степень диссоциации. Отметим, кроме того,

что D — диэлектрическая проницаемость среды и η — вязкость среды при постоянной температуре в разбавленном растворе являются величинами постоянными. Введя в уравнение (XVIII, 24) значения этих величин при 298 °К, получим

$$\lambda' = \lambda_\infty - (0{,}2289\lambda_\infty + 60{,}32)\sqrt{\alpha c} \qquad \text{(XVIII, 25)}$$

С помощью уравнения (XVIII, 25) можно найти истинное значение степени диссоциации.

§ 5. Вычисление степени диссоциации и константы диссоциации слабых электролитов

Вычислим степень и константу диссоциации слабого электролита на примере уксусной кислоты с учетом зависимости подвижности ионов от их концентрации (ионной силы) и отклонения от закона действия масс.

Мак-Инесс и Шедловский тщательно измерили удельную электропроводность растворов CH_3COOH и вычислили их эквивалентную электропроводность λ. Предельная величина λ_∞ была вычислена из предельных электропроводностей HCl, NaCl и CH_3COONa по закону Кольрауша [см. уравнение (XVII, 14)]:

$$\lambda_\infty(CH_3COOH) = \lambda_\infty(CH_3COONa) + \lambda_\infty(HCl) - \lambda_\infty(NaCl) \qquad \text{(XVIII, 26)}$$

и найдено, что $\lambda_\infty(CH_3COOH) = 390{,}75$.

Эквивалентная электропроводность λ 0,002414 нормального раствора CH_3COOH, измеренная экспериментально, равна 32,21. Согласно классической теории приближенное значение степени диссоциации находим по формуле (XVIII, 16)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{32{,}21}{390{,}75} = 0{,}08245$$

Для уточнения величины α используем уравнение (XVIII, 25), подставляем в него найденные значения λ_∞ и α:

$$\lambda' = 390{,}75 - (0{,}2289 \cdot 390{,}75 + 60{,}32)\sqrt{0{,}08245 \cdot 0{,}002414}$$

$$\lambda' = 388{,}59$$

$$\alpha' = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{32{,}21}{388{,}59} = 0{,}08288$$

Для дальнейшего уточнения находим λ'', введя в (XVIII, 25) α' вместо α:

$$\lambda'' = 390{,}75 - (0{,}2289 \cdot 390{,}75 + 60{,}32)\sqrt{0{,}08288 \cdot 0{,}002414}$$

$$\lambda'' = 388{,}58$$

$$\alpha'' = \frac{\lambda}{\lambda''} = \frac{32.21}{388{,}58} = 0{,}08288$$

В данном случае α воспроизводится уже после двух очередных подстановок. Иногда для этого требуются 3—4 подстановки.

Найдя истинное значение α, вычисляем функцию диссоциации k_c по (XVIII, 12):

$$k_c = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{0{,}002414 \cdot 0{,}08288^2}{0{,}91712} = 1{,}809 \cdot 10^{-5}$$

k_c, вычисленные таким способом, приведены на табл. XVIII, 2.

Таким путем находится окончательное значение истинной степени диссоциации, если коэффициенты активности равны единице. Если же коэффициенты активности ионов и недиссоциированных участников реакции не равны единице, то термодинамическая константа диссоциации, отвечающая равновесию $CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+$, выражается уравнением:

$$K_{д,\ CH_3COOH} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \cdot \frac{f_\pm^2}{f} \qquad \text{(XVIII, 27)}$$

где $f_\pm$ — средний ионный коэффициент активности, отнесенный к объемной концентрации c; f — коэффициент активности недиссоциированной кислоты, который для разбавленных растворов может быть приравнен единице.

Для вычисления величины $f_\pm$ в умеренно разбавленных растворах вместо предельного уравнения Дебая используют уравнение Дебая — Гюккеля (XVI, 51):

$$\lg f_\pm = -\frac{0{,}5092\sqrt{\alpha c}}{1+\sqrt{\alpha c}} \qquad \text{(XVIII, 28)}$$

где $\alpha c = I$ — ионная сила [см. уравнение (XVI, 51)].

Подставив значение $f_\pm$ в уравнение (XVIII, 27), получим окончательную величину константы диссоциации уксусной кислоты (см. табл. XVIII, 2).

Термодинамическая константа диссоциации остается постоянной в интервале значений c от $3 \cdot 10^{-4}$ до $9 \cdot 10^{-2}$. При более высоких концентрациях $K_д$ медленно уменьшается. Это показывает, что уравнения (XVIII, 25) и (XVIII, 28) еще недостаточно совершенны. Зная среднее значение термодинамической константы диссоциации разбавленных растворов $K_д = 1{,}752 \cdot 10^{-5}$, можно вычислить степень диссоциации. Для этого следует найти приближенное значение α по уравнению (XVIII, 27), считая $f_\pm = 1$. Затем, подставив найденную величину α и значение наличной концентрации c в уравнение (XVIII, 28), находят $f_\pm$, подставляют найденное значение $f_\pm$ в уравнение (XVIII, 27) и вновь определяют α и т. д. до совпадения результатов повторных подстановок.

§ 6. Кислоты и основания

Определения кислоты как вещества, способного отщеплять ионы водорода (гидроксония), и основания как вещества, способного отщеплять ионы гидроксила, достаточно хорошо отражают наблюдаемые явления, пока мы имеем дело с водными растворами. В других растворителях, например в эфире, бензоле, нитросоединениях, указанные определения уже нельзя считать точными. На основании исследований, относящихся преимущественно к каталитическому действию кислот и оснований, Бренстед и Лоури предложили новые определения: кислотой называется вещество, способное отдавать протон, а основанием — вещество, способное присоединять протон, т. е. кислота и основание связаны уравнением

$$\text{Кислота (A)} = \text{Протон } (H^+) + \text{Основание (B)} \qquad \text{(XVIII, 29)}$$

Кислота и основание, входящие в это уравнение, называются *сопряженными*. Как будет показано ниже, протоны могут отщепляться как от частиц, несущих положительный заряд, так и от нейтральных частиц и даже от частиц, заряженных отрицательно (например, при многоступенчатой диссоциации кислот). Соответственно может быть различным и заряд основания.

Как было отмечено, существование в растворах свободных протонов маловероятно, поэтому протоны, отдаваемые кислотой, должны соединяться с молекулами растворителя. Если же молекулы растворителя не способны ни присоединять, ни отдавать протоны, то растворенное вещество не может проявлять ни кислотных, ни основных свойств. Иными словами, вещество только тогда может проявить кислотные свойства, когда растворитель обладает основными свойствами, т. е. если можно записать:

$$\underset{\text{кислота}}{A_1} + \underset{\text{основание}}{B_2} = \underset{\text{основание}}{B_1} + \underset{\text{кислота}}{A_2} \qquad \text{(XVIII, 30)}$$

Вещество A_1, потеряв протон, превращается в основание B_1, а вещество B_2, присоединив протон, превращается в кислоту A_2. Пары $A_1 - B_1$ и $B_2 - A_2$ являются сопряженными кислотой и основанием.

Если растворитель присоединяет протон, т. е. обладает свойствами основания, то он называется *протофильным*. Растворитель, отдающий протон, т. е. обладающий кислотными свойствами, называется *протогенным*. К первым относятся вода, спирты, ацетон, эфиры, жидкий аммиак, амины и до некоторой степени муравьиная и уксусная кислоты, ко вторым — тоже вода и спирты, но наиболее типичными являются чистые кислоты (уксусная, серная, муравьиная), а также жидкие хлористый и фтористый водород. Растворители, способные как отдавать, так и присоединять

протон, называются *амфипротонными*. Растворители, не способные ни отдавать, ни присоединять протон (например, бензол), называются *апротонными*.

Таким образом, раствор кислоты в воде представляет собой систему, в которой существует равновесие между двумя парами сопряженных кислот и оснований:

$$\underset{\text{кислота}}{AH} + \underset{\text{основание}}{H_2O} = \underset{\text{основание}}{A^-} + \underset{\text{кислота}}{H_3O^+} \qquad \text{(XVIII, 31)}$$

(первая пара — AH и A^-; вторая пара — H_2C и H_3O^+).

Такое же равновесие имеется и в растворе основания в воде. Например:

$$\underset{\text{основание}}{NH_3} + \underset{\text{кислота}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{кислота}}{NH_4^+} + \underset{\text{основание}}{OH^-} \qquad \text{(XVIII, 32)}$$

(первая пара — NH_3 и NH_4^+; вторая пара — H_2O и OH^-). Из уравнений (XVIII, 31) и (XVIII, 32) следует, что при подобном методе классификации к кислотам или основаниям нужно относить не только молекулы, но и ионы.

Вода является очень сильным протофильным растворителем, поэтому многие так называемые сильные кислоты полностью или почти полностью передают свои протоны воде. Те же кислоты, но растворенные в менее протофильном растворителе, образуют равновесные системы, в которых кислота диссоциирована лишь частично. Подобные растворители, например уксусная кислота, позволяют сопоставить относительную силу кислот, полностью диссоциирующих в воде. Получается следующая последовательность:

$$HClO_4 > HBr > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$$

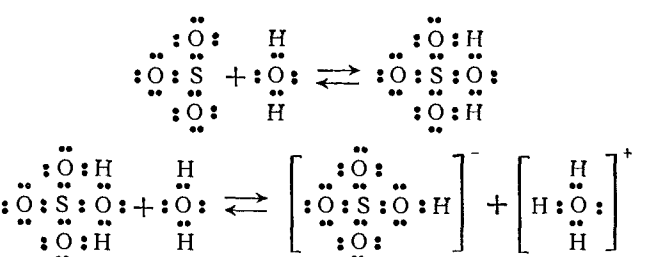
В уксусной кислоте все кислоты приведенного ряда оказываются слабыми и наиболее слабой — азотная кислота. Эта же последовательность сохраняется при сопоставлении силы кислот, определенной потенциометрически, или по каталитической активности. Хотя степень диссоциации перечисленных кислот в уксусной кислоте и невелика, получающиеся сольватированные ионы водорода $CH_3COOH_2^+$ обладают исключительно большой активностью. Уксусная кислота, будучи сама протогенной, очень активно стремится отдать присоединенный к ней протон, поэтому ион $CH_3COOH_2^+$ реагирует как исключительно сильная кислота. Высокую кислотность подобных ионов можно установить с помощью водородного электрода, а также по их каталитической активности. Растворы, содержащие ионы типа $CH_3COOH_2^+$, называются *сверхкислотными*.

Таким образом, одна и та же кислота, в зависимости от свойств растворителя, может быть и сильной, и слабой. Это справедливо и для растворов оснований. Чем больше протогенность растворителя, тем сильнее основание в растворе. Реакции, при которых происходит переход протонов, называются *протолитическими.*

Теория кислот и оснований Бренстеда, однако, не распространяется на многие разнообразные соединения, не способные ни отщеплять, ни присоединять протонов, но обладающие явно выраженными признаками кислот и оснований.

Создано несколько теорий, позволяющих подойти более широко к понятиям «кислота» и «основание». Ниже будут рассмотрены электронная теория кислот Льюиса и апротонная теория М. И. Усановича.

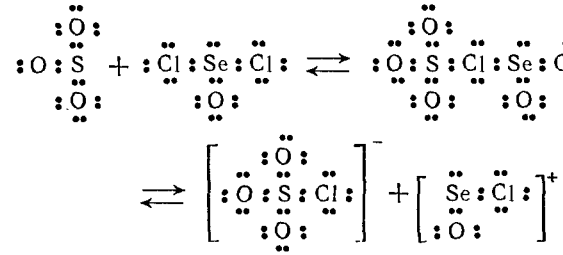
Основное положение теории Льюиса заключается в том, что кислотно-основные процессы не могут сводиться только к передаче протона. По Льюису, кислота — это вещество, способное использовать свободную пару электронов посторонней молекулы для образования устойчивой электронной оболочки, а основание — это вещество, обладающее свободной парой электронов, которая может быть использована для образования устойчивой электронной конфигурации с посторонним атомом. Таким образом, всякое равновесие, удовлетворяющее этому признаку, следует рассматривать как кислотно-основное. Например, при взаимодействии SO_3 и H_2O вода является основанием, так как имеет свободную пару электронов, а серный ангидрид, который может взаимодействовать с водой, используя эту пару электронов, является кислотой:



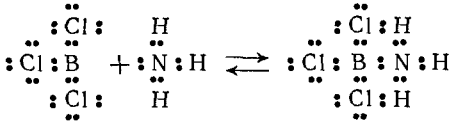
Образующаяся серная кислота может диссоциировать так, как показано, а также с образованием двух ионов H_3O^+ и аниона SO_4^{2-}.

Подобное же соединение с обобщением пары электронов может образоваться и затем диссоциировать на ионы и без участия водорода. Например, при взаимодействии хлорокиси селена $SeOCl_2$, которая является в данном случае основанием, и серного ангидрида

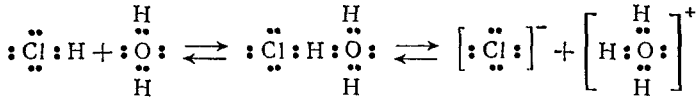
SO_3, который является кислотой:



С точки зрения Льюиса, диссоциация образующегося продукта на ионы не является обязательным признаком кислотноосновного взаимодействия. Например, треххлористый бор (кислота) и аммиак (основание) при взаимодействии образуют продукт, не распадающийся на ионы:



Следует, однако, отметить, что теория Льюиса не всегда подтверждается опытными данными. Так, диссоциация хлористого водорода в воде, по Льюису, должна протекать по схеме



Но согласно квантовой механике водород не может иметь во внешней оболочке четыре электрона.

Кольтгоф предложил изменить терминологию и объединить теории Бренстеда и Льюиса, сохранив бренстедовское определение кислоты как вещества, состоящего из протона (или нескольких протонов) и основания.

Вещества, которые по Льюису считаются кислотными, Кольтгоф рассматривает как *акцепторы пары электронов*. Такими акцепторами являются, например, H^+, BCl_3, SO_3 и т. д. Они были названы *протокислотами*. Двойное протолитическое равновесие по Бренстеду

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$$

Кольтгоф предлагает рассматривать как переход протона от слабого основания (Cl^-) к более сильному (H_2O) без образования промежуточного соединения. Таким образом, бренстедовские кислоты оказываются продуктами нейтрализации оснований протонами.

Льюис установил, что относительная сила протокислот, в отличие от протонных кислот, зависит не только от растворителя, но и от основания, взятого для сравнения, т. е. участвующего в реакциях с рядом кислот.

Теория Льюиса (1938—1939) основана на предположении, что сущность химического взаимодействия состоит в образовании электронных октетов вокруг атомов; но эта теория не универсальна, так как известно большое число случаев, когда образование соединения не связано с образованием устойчивой октетной конфигурации электронов. Следует подчеркнуть, что всякая классификация, основанная на том или ином механизме образования соединений, неизбежно претерпевает изменения по мере развития представлений о строении атома и природе химической связи.

М. И. Усанович исходит из положения, что кислотно-основным является каждый процесс, приводящий к образованию солн, а так как в образовании солей могут принимать участие не только вещества, содержащие водород, то, следовательно, возможны и апротонные кислоты. Кислотами (по М. И. Усановичу) являются вещества, способные отдавать катионы или присоединять анионы (а также электроны); основания — это соответственно вещества, способные присоединять катионы или отдавать анионы. Например, в реакции

$$Na_2O + SiO_2 \rightleftarrows 2Na^+ + SiO_3^{2-}$$

Na_2O является основанием, так как отдает анион O^{2-}, а SiO_2 — кислотой, так как присоединяет этот анион. Рассмотрим реакции

$$N(CH_3)_3 + HI \rightleftarrows N(CH_3)_3H^+ + I^-$$

$$N(CH_3)_2H + CH_3I \rightleftarrows N(CH_3)_3H^+ + I^-$$

По М. И. Усановичу, и HI, и CH_3I являются кислотами, так как оба соединения отдают катион, который присоединяется к соответствующему основанию $[N(CH_3)_3$ или $N(CH_3)_2H]$, давая в обоих случаях одни и те же продукты: кислоту $N(CH_3)_3N^+$ и основание I^-.

Таким образом, определения основания, данные Усановичем и Бренстедом, совпадают. По Бренстеду, основание есть соединение, способное присоединить протон, но обычно такие вещества могут присоединять и различные другие катионы, на что указывает М. И. Усанович. Кислотой же, по Бренстеду, может быть вещество, выделяющее протон, тогда как, по Усановичу, кислотой является вещество, выделяющее любой катион, а не только протон, или присоединяющее анион (в том числе и электрон). Так, в реакции

$$2Na + Cl_2 \rightleftarrows 2Na^+ + 2Cl^-$$

хлор является кислотой, так как присоединяет электрон, а натрий — основанием, так как он этот электрон отдает. Рассуждая

таким же образом, можно сказать, что образовавшийся ион натрия является кислотой, а ион хлора — основанием.

Следовательно, под формулировку кислотно-основных реакций Усановича подходят реакции солеобразования, окислительно-восстановительные реакции, реакции обмена и т. д. Классификация становится настолько широкой, что охватывает все классы химических соединений, ибо всякая химическая реакция сопровождается той или иной передачей электронов. М. И. Усанович не выделяет класса кислот и оснований в обычном понимании. Кроме того, уже в самих его исходных определениях имеется известная неясность. Например, натрий дает катион Na^+ и электрон, т. е. его можно одинаково отнести как к кислотам, так и к основаниям.

Следовательно, понятия «кислота» и «основание» относительны. Чрезмерная общность классификации Усановича делает ее мало удобной при исследовании кислот и оснований в обычном понимании этих терминов.

§ 7. Протолитическое равновесие

Распад кислоты на протон и сопряженное основание, как и всякая другая реакция, стремится к равновесию. Для распада уксусной кислоты, например

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

константу равновесия можно записать так:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} a_{H^+} \qquad \text{(XVIII, 33)}$$

Величина K_{CH_3COOH} называется *истинной термодинамической константой диссоциации* кислоты на свободный протон и основание, или *константой кислотности*; ее ни в коем случае нельзя смешивать с термодинамической константой равновесия уксусной кислоты с гидроксонием и основанием.

Основная масса протонов, отдаваемых кислотой, присоединяется к какой-либо другой молекуле, выполняющей функцию основания. Если кислота растворена в воде, то протекает реакция

$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

в которой H_3O^+ играет роль кислоты, а H_2O — основания. Истинная термодинамическая константа диссоциации иона H_3O^+

$$K_{H_3O^+} = \frac{a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}} a_{H^+} \qquad \text{(XVIII, 34)}$$

Разделив равенство (XVIII, 33) на равенство (XVIII, 34), получим

$$\frac{K_{CH_3COOH}}{K_{H_3O^+}} = \frac{a_{CH_3COO^-}a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}a_{H_2O}} = K_a \qquad \text{(XVIII, 35)}$$

где K_a — константа равновесия реакции

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$$

Зная K_a, можно найти термодинамическую константу диссоциации уксусной кислоты в водном растворе $K_{д, CH_3COOH}$. Эту константу можно определить на основании опытных данных.

Уравнение (XVIII, 35) показывает, что при диссоциации уксусной кислоты протекают два противоположных процесса. С одной стороны, уксусная кислота стремится отдать протон воде, а с другой — ион H_3O^+ стремится вернуть протон иону CH_3COO^-. Константа показывает, во сколько раз первая кислота сильнее второй. Именно это отношение и интересует нас в первую очередь при оценке силы кислот.

Чтобы рассчитывать величины K_a, необходимо располагать значениями истинных термодинамических констант диссоциации различных веществ. Для составления такой сводной таблицы в нашем распоряжении имеется только формула (XVIII, 35). Ее можно использовать лишь в том случае, если известна хотя бы одна истинная термодинамическая константа диссоциации. Поскольку мы не можем найти действительное значение ни одной K, приходится одной из истинных термодинамических констант диссоциации придать некоторое произвольное значение, которое, следовательно, представляет собой произведение истинной термодинамической константы диссоциации на некоторый неизвестный нам множитель. Тогда все другие константы принимают уже вполне определенное значение, правда, не имеющее ничего общего с их действительной величиной, ибо это значение также равно каждый раз произведению действительной константы K на тот же самый неизвестный нам множитель. Но поскольку мы не задаемся целью определить активность протона, абсолютные значения подлинных термодинамических констант диссоциации не нужны, а на величину отношения неизвестный множитель, входящий и в числитель, и в знаменатель уравнения (XVIII, 35), не влияет.

Это обстоятельство позволяет выбрать в качестве отправной величины истинную термодинамическую константу диссоциации иона H_3O^+, значение которой очень важно знать при изучении водных растворов. Ради упрощения расчетов полагаем $K_{H_3O^+}$ равным 55,5. Подставим это значение константы в уравнение (XVIII, 35):

$$\frac{K_{CH_3COOH}}{55{,}5} = \frac{a_{CH_3COO^-}a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}a_{H_2O}} \qquad \text{(XVIII, 36)}$$

В разбавленных растворах

$$a_{H_2O} = [H_2O] = 55{,}5 \text{ моль/л}$$

После сокращения получаем:

$$K_{CH_3COOH} = K_{д,\ CH_3COOH} = \frac{a_{CH_3COO^-} a_{H_3O^+}}{a_{CH_3COOH}} \qquad \text{(XVIII, 37)}$$

т. е. при выбранном нами значении константы $K_{H_3O^+}$ истинная термодинамическая константа диссоциации уксусной кислоты равна ее термодинамической константе диссоциации. Это, конечно, остается верным и для истинных термодинамических констант диссоциации всех других кислот при рассмотрении их диссоциации в водной среде. В табл. XVIII, 3 приведены константы диссоциации различных соединений, способных отщеплять протон.

Таблица XVIII, 3. **Истинные термодинамические константы диссоциации в водных растворах при 18 °С** (константы кислотной диссоциации)

Кислота	Основание	K	Кислота	Основание	K
H_3O^+	H_2O	55,5	H_3BO_3	$H_2BO_3^-$	$6 \cdot 10^{-10}$
H_2O	OH^-	$1{,}33 \cdot 10^{-16}$	NH_4^+	NH_3	$4{,}14 \cdot 10^{-10}$
H_2S	HS^-	$8 \cdot 10^{-8}$	$Al(H_2O)_6^{3+}$	$Al(H_2O)_5OH^{2+}$	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$
HS^-	HS^{2-}	$2 \cdot 10^{-15}$	$Fe(H_2O)_6^{3+}$	$Fe(H_2O)_5OH^{2+}$	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$
H_2SO_3	HSO_3^-	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	HCOOH	$HCOO^-$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
HSO_3^-	SO_3^{2-}	$5 \cdot 10^{-6}$	CH_3COOH	CH_3COO^-	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
H_2SO_4	SO_4^{2-}	$2 \cdot 10^{-2}$	$CH_2ClCOOH$	CH_2ClCOO^-	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	$CHCl_2COOH$	$CHCl_2COO^-$	$5{,}5 \cdot 10^{-2}$
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$5{,}9 \cdot 10^{-8}$	COOHCOOH	$COOHCOO^-$	$5{,}7 \cdot 10^{-2}$
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$3{,}5 \cdot 10^{-13}$	$COOHCOO^-$	$^-COOCOO^-$	$6{,}8 \cdot 10^{-5}$
H_2CO_3	HCO_3^-	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$	$(CH_3)_2NH_2^+$	$(CH_3)_2NH$	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$
HCN	CN^-	$7 \cdot 10^{-10}$			

Эти константы, как указано выше, численно равны соответствующим термодинамическим константам диссоциации.

Располагая истинными термодинамическими константами диссоциации, можно легко и просто находить константы, характеризующие различные ионные равновесия. Рассмотрим, например, диссоциацию воды, состоящую в том, что одна молекула отдает про-

тон, а другая этот протон присоединяет. Таким образом, вода служит одновременно и кислотой, и основанием:

$$H_2O + H_2O = OH^- + H_3O^+$$

В растворе устанавливается равновесие, константа которого равна отношению *истинных термодинамических констант диссоциации* или, что то же самое, отношению термодинамических констант диссоциации $K_д$. Запишем реакции диссоциации воды и диссоциации гидроксония. В обоих случаях диссоциация протекает с участием одной молекулы воды, присоединяющей протон:

$$H_2O + H_2O = OH^- + H_3O^+; \quad H_3O^+ + H_2O = H_2O + H_3O^+$$

Термодинамические константы диссоциации выражаются соответственно уравнениями

$$K_{д,\,H_2O} = \frac{a_{OH^-}a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}; \quad K_{д,\,H_3O} = \frac{a_{H_2O}a_{H_3O^+}}{a_{H_3O^+}} = a_{H_2O} \qquad \text{(XVIII, 38)}$$

Разделив первую константу на вторую, получим

$$K_a = \frac{K_{д,\,H_2O}}{K_{д,\,H_3O^+}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{H_3O^+}} = \frac{a_{OH^-}a_{H_3O^+}}{a^2_{H_2O}} \qquad \text{(XVIII, 39)}$$

Для чистой воды $a_{H_2O} = [H_2O] = 55{,}5$. Поскольку $K_{H_3O^+}$ принято равным 55,5 (см. выше), уравнение (XVIII, 39) принимает вид

$$K_{H_2O} = \frac{a_{OH^-}a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}$$

или

$$K_{H_2O}a_{H_2O} = a_{OH^-}a_{H_3O^+} \qquad \text{(XVIII, 40)}$$

При 18 °С (см. табл. XVIII, 3)

$$a_{OH^-}a_{H_3O^+} = K_{H_2O}a_{H_2O} = 1{,}33 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}5 = 0{,}74 \cdot 10^{-14}$$

Таким образом, произведение $K_{H_2O}a_{H_2O}$ представляет собой ионное произведение воды K_w (табл. XVIII, 4):

$$K_w = a_{OH^-}a_{H_3O^+}$$

Во всех водных растворах равновесие устанавливается таким образом, что соблюдается уравнение (XVIII, 6). Для наиболее разбавленных растворов справедливо равенство *

$$K_w = k_w = [H_3O^+][OH^-] \qquad \text{(XVIII, 41)}$$

* В концентрированных растворах электролитов произведение $[H_3O^+][OH^-]$ зависит от ионной силы раствора.

Расчет зависимости $[H_3O^+][OH^-] = K_w/(f_{H_3O^+}f_{OH^-})$ от I см. в гл. XVI, § 7.

т. е. произведение активностей ионов K_w равно произведению концентраций ионов k_w.

Таблица XVIII, 4. **Ионное произведение воды, найденное из измерения э. д. с. элементов, содержащих различные галоидные соли, и по электропроводности воды**

Температура, °C	K_w по измерению э. д. с.				Среднее $K_w \cdot 10^{14}$	$K_w \cdot 10^{14}$ определенное по электропроводности воды
	NaCl	KCl	LiCl	$BaCl_2$		
0	0,113	0,115	0,113	0,112	0,114	0,13
10	0,292	0,293	0,292	0,280	0,292	0,36
20	0,681	0,681	0,681	0,681	0,681	0,86
25	1,007	1,008	1,007	1,009	1,008	1,27
30	1,470	1,471	1,467	1,466	1,468	1,89
40	2,914	2,916	—	2,920	2,917	3,8
50	5,482	5,476	—	5,465	5,474	5,6
100	—	—	—	—	—	74

В качестве второго примера найдем константу диссоциации основания, растворенного в воде. Аммиак, растворяясь в воде, взаимодействует с нею по уравнению

$$NH_3 + H_2O + NH_4^+ + OH^- \qquad \text{(XVIII, 42)}$$

Константа равновесия этой реакции

$$K_a = \frac{a_{NH_4^+} a_{OH^-}}{a_{NH_3} a_{H_2O}} \qquad \text{(XVIII, 43)}$$

Но a_{H_2O} в разбавленных растворах можно считать величиной постоянной, поэтому, объединив K_a и a_{H_2O}, получим уравнение

$$K_{д,\,NH_3} = \frac{a_{NH_4^+} a_{OH^-}}{a_{NH_3}} \qquad \text{(XVIII, 44)}$$

где $K_{д,\,NH_3}$ — термодинамическая константа диссоциации основания.

Для предельно разбавленных растворов активности можно заменить концентрациями.

Располагая таблицей истинных термодинамических констант диссоциации, легко рассчитать константу диссоциации основания. Исходя из уравнения (XVIII, 42), записываем

$$K_{д,\,H_2O} = \frac{a_{OH^-} a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}; \quad K_{д,\,NH_4^+} = \frac{a_{NH_3} a_{H_3O^+}}{a_{NH_4^+}} \qquad \text{(XVIII, 45)}$$

$K_{д,\,H_2O}$ относится к прямой реакции, а $K_{д,\,NH_4^+}$ — к обратной реакции. Разделив первое равенство на второе, получим

$$\frac{K_{д,\,H_2O}}{K_{д,\,NH_4^+}} = \frac{a_{OH^-} a_{NH_4^+}}{a_{H_2O}\, a_{NH_3}}$$

Перенеся a_{H_2O} из правой части в левую и использовав уравнения (XVIII,6), (XVIII, 40), (XVIII, 44) и табл. XVIII, 3, находим

$$K_{д,\,NH_3} = \frac{K_w}{K_{д,\,NH_4^+}} = \frac{0{,}74 \cdot 10^{-14}}{4{,}14 \cdot 10^{-10}} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$$

При рассмотрении растворов в другом растворителе необходимо составить аналогичную таблицу истинных термодинамических констант диссоциации в этом растворителе, причем для значения истинной термодинамической константы диссоциации самого растворителя выбирается, конечно, другая величина.

§ 8. Гидролиз

В предыдущих параграфах было рассмотрено взаимодействие кислот и оснований с водой, в которой они растворены. Результатом взаимодействия является диссоциация кислоты или основания. В данном параграфе будет рассмотрено взаимодействие с водой растворенных в ней солей.

Рассмотрим, например, NaCl, соль сильной, т. е. высокопротогенной кислоты HCl, которая легко отдает ион водорода, и сильного, т. е. высокопротофильного основания NaOH, гидроксил которого энергично связывает ион водорода. В водном растворе NaCl ионы H^+ и OH^- связаны между собою достаточно прочно, и концентрации $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$ невелики, так как определяются ионным произведением воды.

Иные соотношения наблюдаются в водных растворах солей слабой кислоты и сильного основания, или, наоборот, сильной кислоты и слабого основания. Изучая эти системы, рассмотрим лишь закономерности, справедливые для очень разбавленных растворов, для которых активности можно заменить концентрациями.

Рассмотрим соль слабой кислоты и сильного основания, например CH_3COONa. Если раствор этой соли достаточно разбавлен, то можно считать, что соль полностью диссоциирована. Но ион CH_3COO^-, именно вследствие того, что уксусная кислота является слабой, проявляет основные свойства, т. е. способен достаточно прочно присоединять к себе протон. В результате взаимодействия этого иона с водой устанавливается равновесие:

$$CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^- \qquad \text{(XVIII, 46)}$$

Реакция (XVIII, 46) является примером реакции гидролиза, т. е. обменного разложения с водой. Применив закон действия масс, получим

$$K_a = \frac{a_{CH_3COOH} a_{OH^-}}{a_{CH_3COO^-} a_{H_2O}}$$

В разбавленных растворах величину a_{H_2O} можно считать постоянной; перенеся ее в левую часть и обозначив $K_a a_{H_2O}$ через $K_{гидр}$ (где $K_{гидр}$ — *константа гидролиза*), получим

$$K_{гидр} = \frac{a_{CH_3COOH} a_{OH^-}}{a_{CH_3COO^-}} \qquad \text{(XVIII, 47)}$$

Для разбавленных растворов, можно записать:

$$K_{гидр\ CH_3COO^-} = \frac{[CH_3COOH]\,[OH^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad \text{(XVIII, 48)}$$

где $K_{гидр\ CH_3COO^-}$ — приближенная константа гидролиза, выраженная через концентрации.

Таким образом, раствор соли слабой кислоты и сильного основания в результате гидролиза оказывается щелочным. Отношение концентрации образовавшегося гидроксила к начальной концентрации соли называется *степенью гидролиза* и обозначается буквой β:

$$\beta = \frac{[OH^-]}{[CH_3COONa]} \qquad \text{(XVIII, 49)}$$

Величину $[CH_3COONa]$ можно заменить на $[Na]^+$, так как соль полностью диссоциирована, и концентрация иона сильного основания при любой степени гидролиза остается постоянной. Этот ион не принимает участия в реакции гидролиза.

В растворе соли слабого основания и сильной кислоты имеют место те же соотношения, только кислота и основание меняются ролями. В качестве примера рассмотрим разбавленный раствор хлористого аммония в воде. Растворенная соль практически полностью диссоциирована. Ион NH_4^+ реагирует с водой по уравнению

$$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+ \qquad \text{(XVIII, 50)}$$

Повторяя рассуждения, сопровождающие переход от уравнения (XVIII, 46) к уравнениям (XVIII, 47) и (XVIII, 48), получаем

$$K_{гидр,\ NH_4^+} = \frac{[NH_3]\,[H_3O^+]}{[NH_4^+]} \qquad \text{(XVIII, 51)}$$

Найдем зависимость константы гидролиза $K_{гидр}$ от степени гидролиза β для бинарного одно-одновалентного электролита. Обозна-

чим общую концентрацию соли, например CH_3COONa, через c. Тогда $[OH^-] = [CH_3COOH] = c\beta$ и $[CH_3COO^-] = c(1-\beta)$, откуда

$$K_{\text{гидр}} = \frac{c^2\beta^2}{c(1-\beta)} = \frac{c\beta^2}{1-\beta}$$

Следовательно, зная $K_{\text{гидр}}$ и c, можно вычислить степень гидролиза. Такая же формула получается для гидролиза NH_4Cl.

Для вычисления $K_{\text{гидр}}$ можно воспользоваться величинами k_w и k_c. В самом деле, умножив и числитель и знаменатель уравнения (XVIII, 48) на $[H_3O^+]$, а уравнения (XVIII, 51) — на $[OH^-]$, получим

$$K_{\text{гидр, } CH_3COO^-} = \frac{[CH_3COOH][OH^-][H_3O^+]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]}$$

$$K_{\text{гидр, } NH_4^+} = \frac{[NH_3][H_3O^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} \qquad \text{(XVIII, 52)}$$

и согласно выражениям (XVIII, 37), (XVIII, 41) для CH_3COONa и для NH_4Cl соответственно будем иметь

$$K_{\text{гидр } CH_3COO^-} = \frac{k_w}{k_{CH_3COOH}}; \qquad K_{\text{гидр } NH_4^+} = \frac{k_w}{k_{NH_4OH}} \qquad \text{(XVIII, 53)}$$

Константу гидролиза можно также найти, пользуясь константами кислотности (истинными термодинамическими константами диссоциации). На основании уравнения гидролиза типа (XVIII, 46) записываем для кислот, т. е. для веществ, отдающих H^+

$$K_{H_2O} = \frac{a_{OH^-}}{a_{H_2O}} a_{H^+}; \qquad K_{CH_3COOH} = \frac{a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} a_{H^+}$$

Разделим первое равенство на второе и перенесем a_{H_2O} в левую сторону:

$$\frac{K_{H_2O} a_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}} = \frac{a_{OH^-} a_{CH_3COOH}}{a_{CH_3COO^-}} = K_{\text{гидр } CH_3COO^-} \qquad \text{(XVIII, 54)}$$

Для расчета $K_{\text{гидр}}$ слабого основания повторим те же рассуждения, исходя из уравнения (XVIII, 50):

$$K_{NH_4^+} = \frac{a_{NH_3}}{a_{NH_4^+}} a_{H^+}$$

$$K_{H_3O^+} = \frac{a_{H_2O}}{a_{H_3O^+}} a_{H^+}$$

$$\frac{K_{NH_4^+} a_{H_2O}}{K_{H_3O^+}} = \frac{a_{NH_3} a_{H_3O^+}}{a_{NH_4^+}} = K_{\text{гидр } NH_4^+}$$

Но согласно уравнению (XVIII, 38)

$$K_{H_3O} = a_{H_2O}, \text{ откуда } K_{\text{гидр } NH_4^+} = K_{NH_4^+}$$

Следует отметить, что во всех примерах рассматривался простейший случай, когда электролит распадается на два иона. При распаде на три или более ионов уравнения соответственно усложняются.

Обычно степень гидролиза β значительно меньше единицы, поэтому выражение для константы гидролиза можно упростить. Вместо $K_{гидр} = c\beta^2/(1-\beta)$ можно пользоваться выражением $K_{гидр} = c\beta^2$, откуда

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{гидр}}{c}} \qquad \text{(XVIII, 55)}$$

Последнее равенство показывает, что если степень гидролиза мала, то она прямо пропорциональна корню квадратному из константы гидролиза и обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации. В табл. XVIII, 5 даны примеры зависимости степени гидролиза β от величины $K_{гидр}$ и концентрации раствора — электролита, распадающегося на два одновалентных иона.

Таблица XVIII, 5. **Степень гидролиза солей слабых кислот и сильных оснований при 25 °С**

k	$K_{гидр}$	Степень гидролиза β при концентрациях			
		0,001н.	0,01н.	0,1н.	1н.
10^{-4}	10^{-10}	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}
10^{-6}	10^{-8}	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
10^{-8}	10^{-6}	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
10^{-10}	10^{-4}	0,27	0,095	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}

Для выяснения зависимости константы гидролиза от температуры рассмотрим равенства (XVIII, 53). Ионное произведение воды возрастает при изменении температуры от 0 до 100 °С в 500 раз, константы же диссоциации от температуры почти не зависят (см. табл. XVIII, 1). Следовательно, константы гидролиза с повышением температуры увеличиваются. Соответственно возрастает и степень гидролиза β.

При растворении в воде соли слабой кислоты и слабого основания, например CH_3COONH_4, которую обозначим $AcNH_4$, соль диссоциирует почти полностью на ионы Ac^- и NH_4^+, каждый из которых участвует в гидролитическом равновесии:

$$Ac^- + H_2O = AcH + OH^-$$

$$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+$$

Сложив эти уравнения, получаем полное уравнение гидролитического равновесия:

$$NH_4^+ + Ac^- + 2H_2O = NH_3 + AcH + H_3O^+ + OH^- \qquad (XVIII, 56)$$

Кроме гидролитического равновесия, в растворе имеется равновесие между ионами H_3O^+ и OH^- и недиссоциирсванной водой:

$$2H_2O = H_3O^+ + OH^- \qquad (XVIII, 57)$$

Вычтя уравнение (XVIII, 57) из уравнения (XVIII, 56), получим

$$NH_4^+ + Ac^- = NH_3 + AcH$$

или в общем случае, если обозначить основание через B, а кислот через HA

$$BH^+ + A^- = B + HA$$

откуда согласно закону действия масс константа гидролиза

$$K_{гидр} = \frac{a_B a_{HA}}{a_{BH^+} a_{A^-}} \qquad (XVIII, 58)$$

Умножив числитель и знаменатель на $(a_{H_3O^+} a_{OH^-})$, получим

$$K_{гидр} = \frac{a_B a_{HA} a_{H_3O^+} a_{OH^-}}{a_{BH^+} a_{A^-} a_{H_3O^+} a_{OH^-}} = \frac{K_w}{K_{д.\,HA} K_{д.\,B}} \qquad (XVIII, 59)$$

В разбавленных растворах коэффициенты активности всех веществ, входящих в уравнение (XVIII, 58), можно считать равным единице. Тогда уравнение (XVIII, 58) примет вид

$$K_{гидр} = \frac{c_B c_{HA}}{c_{BH^+} c_{A^-}} = \frac{k_w}{k_{HA} k_B} \qquad (XVIII, 60)$$

Если первоначальная концентрация соли c *моль/л*, а β — степень гидролиза, то (считая что соль полностью диссоциирована) величины c_{HA} и c_B можно принять равными $c\beta$, а величины c_{A^-} и c_{BH^+} равными $c(1-\beta)$ — концентрации негидролизованной соли. Подставив эти значения в уравнение (XVIII, 60), получим

$$K_{гидр} = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2} \qquad (XVIII, 61)$$

откуда

$$\beta = \frac{\sqrt{K_{гидр}}}{1 + \sqrt{K_{гидр}}}$$

Если $K_{гидр}$ мала по сравнению с единицей, то, пренебрегая $\sqrt{K_{гидр}}$ в знаменателе, получаем

$$\beta = \sqrt{K_{гидр}}$$

или, подставив $K_{\text{гидр}}$ из приближенной формулы (XVIII, 60)

$$\beta = \sqrt{\frac{k_w}{k_{\text{HA}} k_{\text{B}}}} \qquad \text{(XVIII, 62)}$$

Согласно этому равенству, которое получено на основании приближенных уравнений, степень гидролиза соли слабой кислоты и слабого основания не зависит от концентрации этой соли в растворе.

§ 9. Константы диссоциации многоосновных кислот

Многоосновная кислота диссоциирует по ступеням, причем отщеплению каждого из ионов водорода соответствует особая константа диссоциации. Если первый ион водорода отрывается от кислотного остатка, несущего только один заряд, то второй ион водорода отрывается от кислотного остатка, несущего уже два заряда, и т. д. Для отрыва каждого последующего иона водорода требуется все большая затрата энергии и константа диссоциации соответственно уменьшается.

Так, при диссоциации фосфорной кислоты при $t = 18\,^{\circ}\text{C}$ имеем

$$H_3PO_4 + H_2O = H_3O^+ + H_2PO_4^-; \quad K_{\text{д}}^{\text{I}} = \frac{a_{H_2PO_4^-} a_{H_3O^+}}{a_{H_3PO_4}} = 7{,}6 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O = H_3O^+ + HPO_4^{2-}; \quad K_{\text{д}}^{\text{II}} = \frac{a_{HPO_4^{2-}} a_{H_3O^+}}{a_{H_2PO_4^-}} = 5{,}9 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O = H_3O^+ + PO_4^{3-}; \quad K_{\text{д}}^{\text{III}} = \frac{a_{PO_4^{3-}} a_{H_3O^+}}{a_{HPO_4^{2-}}} = 3{,}5 \cdot 10^{-13}$$

Если $K_{\text{д}}^{\text{I}} \gg K_{\text{д}}^{\text{II}}$, то при определении $K_{\text{д}}^{\text{I}}$ кислоту можно считать одноосновной и пользоваться методами, применимыми к одноосновным кислотам. Если же $K_{\text{д}}^{\text{I}}/K_{\text{д}}^{\text{II}} < 10^3$, то пренебрегать второй ступенью уже нельзя. В этом случае для расчета констант диссоциации используются числа переноса, на основании которых определяются количества перенесенных ионов с различными зарядами. Подобным методом было найдено, что первая ступень диссоциации серной кислоты завершается полностью даже при больших концентрациях. Для второй ступени диссоциации серной кислоты $K_{\text{д}}^{\text{II}} = 0{,}01$. Этому значению константы при концентрации кислоты $c = 0{,}1$ соответствует $\alpha = 0{,}62$. Таким образом, H_2SO_4 является довольно сильной кислотой и на второй ступени диссоциации, однако концентрация SO_4^{2-} все же зависит от концентрации кислоты.

§ 10. Водородный показатель

Для упрощения способа выражения концентрации водородных ионов Серенсен в 1909 г. ввел величину, представляющую собой логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком. Эта величина называется *водородным показателем* и обозначается pH

$$pH = -\lg [H^+] \qquad (XVIII, 63)$$

Водородные показатели различных растворов и сред исследуются тщательнейшим образом в очень многих разделах естественных наук, ибо эти показатели имеют очень большое значение как при решении научных вопросов, так и при разработке технологических процессов в самых различных отраслях народного хозяйства. Величина pH является важнейшей характеристикой биологических процессов; в медицине она служит для распознавания патологических отклонений от нормы, в сельском хозяйстве она используется для характеристики кислотности почв, засухоустойчивости и морозостойкости растений и т. д. Исключительно велико значение pH для гидрогеологических процессов в верхних частях земной коры и на ее поверхности. Величина pH используется для стандартизации и контроля производства в пищевой, медицинской, бумажной, текстильной, нефтяной и других отраслях промышленности. При автоматизации промышленных процессов измерение величины pH растворов в большинстве случаев используют как отправную точку для проектирования регуляторов.

Для определения концентрации водородных ионов в изучаемых растворах используются стандартные растворы кислот, служащие эталонами.

Для определения концентрации водородных ионов в само́й стандартной кислоте различных концентраций Серенсен умножал аналитические концентрации этой кислоты на степень ее диссоциации, определенную по электропроводности. Шкала pH, построенная на основании рассчитанных таким образом эталонов концентрации водородного иона, часто применяется для практических целей и в настоящее время.

Однако значения pH, основанные на аналитической концентрации ионов водорода, нельзя использовать в точных исследовательских работах, поскольку термодинамические свойства растворов зависят не от аналитической концентрации, а от активности находящихся в растворе ионов. Поэтому под термином pH принято понимать логарифм активности водородных ионов, взятый с обратным знаком (вместо pH в некоторых работах использовано обозначение pH_a):

$$pH_a = -\lg a_{H^+} \qquad (XVIII, 64)$$

В разбавленных растворах значения концентрации и активности совпадают. При высоких концентрациях значения pH, рассчитанные по аналитической концентрации и по активности водородных ионов, могут значительно расходиться.

В водной среде ион водорода, как было указано выше, соединяется с молекулой воды, образуя ион гидроксония H_3O^+. В чистой

воде $[H_3O^+] = [OH^-]$. При 25 °С $k_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$, следовательно $[H_3O^+] = 10^{-7}$ и pH = 7.

В принципе можно использовать и гидроксильный показатель pOH. В чистой воде pOH, очевидно, тоже равен 7. Но при постоянной температуре pH + pOH = const, поэтому для характеристики как кислотности, так и основности водных растворов вполне достаточно знать только величину pH.

В кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$ и, следовательно, pH < 7. В щелочных растворах, наоборот, $[H^+] < 10^{-7}$ и pH соответственно больше 7.

Для выражения концентраций других ионов или молекул также можно пользоваться соответствующими показателями, например pNa^+, pSO_4^{2-}, pCH_3OH и т. д. Но на практике широкое применение нашел только водородный показатель pH, характеризующий кислотность среды.

Величина pH на практике редко бывает отрицательной; так, если $[H^+] = 1$, то pH = 0, и только при $[H^+] = 10$ величина pH достигает значения минус 1. Концентрация водородных ионов, соответствующая pH = — 1, очень велика и встречается не часто, а концентрация, соответствующая pH = — 2, просто невозможна.

О более точных расчетах pH в концентрированных растворах и об учете влияния ионной силы на активность раствора см. гл. XXII, § 6. Используя изложенные там методы, можно вычислить истинные значения ионного произведения воды, термодинамические константы диссоциации кислот и оснований и другие характеристики ионных равновесий в концентрированных растворах.

Как было сказано, pH часто определяется с помощью измерения э. д. с. Подобные измерения дают не концентрацию, а активность водородных ионов. Точность и удобство метода э. д. с. значительно способствовали тому, что в настоящее время принято определение $pH_a = -\lg a_{H^+}$.

Однако при определении содержания водородных ионов в растворах в обычной лабораторной практике часто пренебрегают коэффициентами активности и определяют $pH = -\lg [H_3O^+]$, т. е. пользуются формулами, в которых даны аналитические концентрации. Это снижает точность определения, но упрощает расчеты.

В расчетные формулы, обычно используемые при определении pH методом э. д. с., входят именно логарифмы концентраций водородных ионов, а поэтому введение величины pH значительно упрощает расчеты.

§ 11. Индикаторы

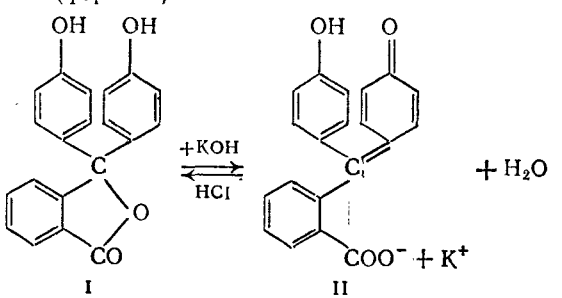
Индикаторами называются вещества, которые способны изменять свою окраску в зависимости от активности или от концентрации водородных ионов в растворе. Многие индикаторы используются при титровании кислот щелочами или наоборот, но очень немногие индикаторы изменяют окраску вблизи точки нейтрализации, т. е.

когда pH раствора мало отличается от 7. Изменение окраски (см. табл. XVIII, 6) происходит в интервале 1,5—2 единиц pH и в зависимости от природы индикатора может происходить как в кислых, так и в щелочных растворах. Это разнообразие значений pH, при которых изменяют цвет различные индикаторы, используется для измерения pH.

Таблица XVIII, 6. **Некоторые индикаторы и их характерные свойства**

Индикатор	$pK_{ин}$	Интервал перехода окраски, pH	Окраска	
			в кислоте	в щелочи
Тимоловый синий	1,51	1,2—2,8	Красная	Желтая
Метиловый оранжевый	3,7	3,1—4,4	»	»
Бромфеноловый синий	3,98	3,0—4,6	Желтая	Голубая
Бромкрезоловый зеленый	4,67	3,8—5,4	»	»
Бромкрезоловый красный	5,1	4,2—6,3	Красная	Желтая
Хлорфеноловый красный	5,98	4,8—6,4	Желтая	Красная
Бромфеноловый	6,16	5,2—6,8	»	»
Бромкрезоловый пурпуровый	6,3	5,2—6,8	»	Пурпурная
Бромтимоловый синий	7,0	6,0—7,6	»	Голубая
п-Нитрофенол	7,1	5,6—7,6	Бесцветная	Желтая
Феноловый красный	7,9	6,8—8,4	Желтая	Красная
Крезоловый красный	8,3	7,2—8,8	»	»
Метакрезоловый пурпуровый	8,32	7,4—9,9	»	Пурпурная
Тимоловый синий	8,9	8,0—9,6	»	Голубая
Крезолфталеин	9,4	8,2—9,8	Бесцветная	Красная
Фенолфталеин	9,4	8,3—10,0	»	«
Тимолфталеин	9,4	9,2—11,6	»	Голубая
Ализариновый желтый	—	10,0—12,0	Желтая	Лиловая
Нитрамин	—	11,0—13,0	Бесцветная	Оранжево-коричневая

Теория индикаторов была разработана Оствальдом (1891), Гантчем (1907), Бьеррумом (1918) и др. Эти авторы установили, что индикаторы могут существовать в двух таутомерных формах различного цвета. Например, фенолфталеин в кислой среде становится бесцветным (форма I), а в щелочной среде — красно-фиолетовым (форма II):



I II

В общем виде соотношения между активностями различных форм индикатора и ионов водорода могут быть записаны следующим образом. Обозначим через HB недиссоциированную кислотную форму индикатора, а через B —

основную форму. Если кислота HB представляет собой нейтральную молекулу, то сопряженное с ней основание B несет отрицательный заряд. Если основание B нейтрально, то кислота несет положительный заряд. Кроме того, и кислота и основание могут существовать в бесцветной (I) или окрашенной (II) таутомерной форме — HB_I и HB_{II} и соответственно B_I и B_{II}.

Рассмотрим случай, когда незаряженной является кислота. При взаимодействии ее с водой имеем

$$HB_I + H_2O = B_I^- + H_3O^+$$

Константа диссоциации этой реакции

$$K_{д_I} = \frac{a_{H_3O^+} a_{B_I^-}}{a_{HB_I}} \qquad \text{(XVIII, 65)}$$

Бесцветный ион B_I^- находится в таутомерном равновесии с окрашенной формой B_{II}^-:

$$B_I^- \rightleftarrows B_{II}^-$$

Константа этого равновесия

$$K_{a_B} = \frac{a_{B_{II}^-}}{a_{B_I^-}} \qquad \text{(XVIII, 66)}$$

Получающиеся окрашенные ионы B_{II}^- тоже должны быть в равновесии с ионами водорода, так как возможна реакция

$$HB_{II} + H_2O = B_{II}^- + H_3O^+$$

и, следовательно, константа диссоциации кислоты HB_{II} имеет вид

$$K_{д_{II}} = \frac{a_{B_{II}^-} a_{H_3O^+}}{a_{HB_{II}}} \qquad \text{(XVIII, 67)}$$

Кроме перечисленных независимых равновесий можно записать еще равновесие между общими количествами недиссоциированной и диссоциированной кислоты независимо от того, в какой форме эти количества присутствуют:

$$[HB_I + HB_{II}] + H_2O = [B_I^- + B_{II}^-] + H_3O^+$$

Суммарная константа диссоциации индикатора

$$K_{д_{ин}} = \frac{\left(a_{B_I^-} + a_{B_{II}^-}\right) a_{H_3O^+}}{a_{HB_I} + a_{HB_{II}}} \qquad \text{(XVIII, 68)}$$

$K_{д_{ин}}$ можно выразить через $K_{д_I}$, $K_{д_{II}}$ и K_{a_B}, для чего следует подставить в уравнение (XVIII, 68) значения a_{HB_I} и $a_{HB_{II}}$, найденные из равенства (XVIII, 65) и (XVIII, 67), и разделить числитель и знаменатель правой части

на $a_{B_I^-}$. В результате получим

$$K_{д_{ин}} = \frac{K_{д_I} K_{д_{II}} (1 + K a_B)}{K_{д_{II}} + K_{д_I} K a_B} \qquad \text{(XVIII, 69)}$$

Из уравнения (XVIII, 68) находим

$$a_{H_3B^+} = K_{д_{ин}} \cdot \frac{a_{HB_I} + a_{HB_{II}}}{a_{B_I^-} + a_{B_{II}^-}}$$

Если ионная сила мала, то активности можно заменить концентрациями:

$$[H_3O^+] = k_{ин} \frac{[HB_I] + [HB_{II}]}{[B_I^-] + [B_{II}^-]} \qquad \text{(XVIII, 70)}$$

где $k_{ин}$ — так называемая *константа индикатора*.

Чтобы вещество могло служить хорошим индикатором, в недиссоцинированном состоянии должна преобладать форма I, а в диссоциированном — форма II, или наоборот. Допустим, что $[B_{II}^-] \gg [B_I^-]$. Это значит, что приближенная константа таутомерин

$$k_B = \frac{[B_{II}^-]}{[B_I^-]}$$

достаточно велика. При этом согласно заданному условию $[HB_I]$ должно быть гораздо больше $[HB_{II}]$. Чтобы установить, когда это возможно, разделим равенство (XVIII, 67) на равенство (XVIII, 65), заменив активности концентрациями и константы диссоциации функциями диссоциации. Тогда

$$\frac{k_{II}}{k_I} = \frac{[H_3O^+][B_{II}^-][HB_I]}{[HB_{II}][H_3O^+][B_I^-]} = k_B \frac{[HB_I]}{[HB_{II}]}$$

Отношение $[HB_I]/[HB_{II}]$ может быть достаточно большим, если k_{II}/k_I значительно больше k_B, которое, как уже было сказано, само должно быть достаточно велико. Это значит, что таутомерная форма HB_{II} должна быть гораздо более сильной кислотой, чем форма HB_I.

Совершенно так же находим, что при более сильной кислоте HB_I в диссоциированном состоянии должно преобладать основание B_I^-. Таким образом, если окрашенная форма является более сильной кислотой, то она почти полностью диссоциирована; по мере добавления в раствор кислоты диссоциация подавляется, но в недиссоциированной кислоте равновесие заметно смещено в сторону бесцветной формы HB_I, так как эта кислота более слабая. Таким образом, для хорошего индикатора отношение количества диссоциированных молекул к недиссоцинированным практнчески равно отношению концентраций двух различно окрашенных форм, а потому согласно уравнению (XVIII, 70)

$$a_{H_3O^+} \approx [H_3O^+] = k_{ин} \frac{\text{Концентрация недиссоциированного индикатора}}{\text{Концентрация диссоциированного индикатора}}$$

или

$$a_{H_3O^+} \approx [H_3O^+] = k_{ин} \frac{1 - \alpha}{\alpha} \qquad \text{(XVIII, 71)}$$

Уравнение (XVIII, 71) показывает, что соотношение между концентрациями диссоциированной и недиссоциированной частей индикатора, а следовательно, и окраска раствора зависят от активности или соответственно от концентрации водородных ионов в растворе.

Не все индикаторы в нерастворенном состоянии являются кислотами. Если индикатор, вводимый в раствор, является основанием, то при взаимодействии его с водой образуется сопряженная кислота и к полученной системе применимы все приведенные выше расчеты.

Опытным путем установлено, что окраска недиссоциированной формы начинает заметно изменяться, когда в диссоциированную форму перешло около 9% индикатора, т. е. когда $\alpha = 0{,}09$. Согласно уравнению (XVIII, 71) имеем

$$[H_3O^+] = k_{ин}\frac{0{,}91}{0{,}09}; \quad \lg[H_3O^+] = \lg k_{ин} + \lg\frac{0{,}91}{0{,}09}$$

$$-\mathrm{pH} = -\mathrm{p}k_{ин} + 1; \quad \mathrm{pH} = \mathrm{p}k_{ин} - 1 \qquad \text{(XVIII, 72)}$$

где $\mathrm{p}k_{ин}$ по аналогии с pH означает $-\lg k_{ин}$.

Соответственно глаз перестает замечать примесь цвета исходной формы, когда степень диссоциации достигает 91%. Повторив предыдущий расчет при $\alpha = 0{,}91$, получим

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}k_{ин} + 1 \qquad \text{(XVIII, 73)}$$

Когда индикатор диссоциирован на 50%

$$[H_3O^+] = k_{ин}\frac{0{,}50}{0{,}50}; \quad \mathrm{pH} = \mathrm{p}k_{ин} \qquad \text{(XVIII, 74)}$$

Равенства (XVIII, 72), (XVIII, 73) и (XVIII, 74) показывают, что перемена окраски происходит в пределах двух единиц pH, от $\mathrm{pH} = \mathrm{p}k_{ин} - 1$ до $\mathrm{pH} = \mathrm{p}k_{ин} + 1$, причем в средине этого интервала $\mathrm{pH} = -\lg k_{ин}$. На рис. XVIII, 3 приведена кривая изменения интенсивности окраски при титровании кислого раствора щелочью в присутствии фенолфталеина. Точки *a* и *b* соответствуют моментам, когда глаз начинает и перестает замечать изменение окраски. Сама кривая получена с помощью спектрофотометра, который, конечно, гораздо чувствительнее человеческого глаза. Функция диссоциации индикатора может быть определена различными способами.

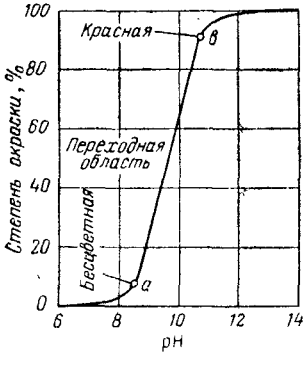


Рис. XVIII, 3. Зависимость окраски феолфталеина от pH раствора.

1. Если индикатор диссоциирует но очень слабо, то по электропроводности растворов различных концентраций можно найти соответствующие степени диссоциации α и рассчитать функцию диссоциации.

2. Если индикатор дает различную окраску в кислой и щелочной средах, то можно приготовить два раствора в двух кюветах, расстояния между плоскопараллельными стенками которых одинаковы и один из растворов настолько кислый, а другой настолько щелочной, что индикатор в них не дает промежуточной окраски. Концентрация индикатора в обоих растворах должна быть одинакова. Наложив оба окрашенных слоя один на другой, рассматривают их в проходящем свете и наблюдаемую окраску сопоставляют с окраской ряда растворов с различными pH. Толщина слоя этих растворов должна быть такой же, как и толщина слоя каждого из двух эталонных растворов. Так как эта толщина составляет половину общей толщины кислого

и щелочного растворов, то в сопоставляемый раствор необходимо добавлять удвоенное количество индикатора. В растворе, окраска которого будет совпадать с окраской двухслойного эталона, индикатор диссоциироваи на 50% н, следовательно, $pk_{ин}$ = pH этого раствора. Подобным методом можно найти лишь функцию диссоциации индикатора, так как метод основан иа предположении, что одна окрашенная форма полностью диссоциирована, а другая — полиостью недиссоцнирована.

§ 12. Буферные растворы

Буферными называются растворы, обладающие определенным pH и способные поддерживать это значение pH почти постоянным при введении в раствор сильной кислоты или сильного основания. Эта способность, называемая *буферным действием*, проявляется в зависимости от состава раствора. Величина буферного действия, называемая *буферной емкостью*, измеряется количеством сильного основания или кислоты, которые необходимо добавить, чтобы изменить pH раствора на единицу.

Буферные растворы обычно состоят из слабой кислоты и сопряженного с ней основания, например из уксусной кислоты и соли уксусной кислоты и сильного основания. Подобные соли хорошо диссоциируют, и, следовательно, в растворе имеется сопряженная пара

$$CH_3COOH \quad \text{и} \quad CH_3COO^-$$

действие которой состоит в том, что при добавлении сильной кислоты протоны, отдаваемые последней, связываются основанием CH_3COO^-, а при введении сильного основания уксусная кислота отдает ему свои протоны, и, таким образом, в обоих случаях концентрация водородных ионов изменяется незначительно.

Количественная связь между значеннем pH и активностями или, в случае разбавленных растворов, концентрациями растворенных веществ находится из выражения для функции диссоциации:

$$k_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \qquad \text{(XVIII, 75)}$$

Найдем концентрацию водородных ионов

$$[H_3O^+] = K_{CH_3COOH} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \qquad \text{(XVIII, 76)}$$

Если к раствору слабой кислоты добавлена соль этой кислоты и сильного основания, которая хорошо диссоциирует на ионы, то диссоциация кислоты подавляется и концентрацию молекул CH_3COOH можно считать в первом приближении равной концентрации всей находящейся в растворе уксусной кислоты. С другой стороны, поскольку соль CH_3COONa является сильным электролитом, концентрацию ионов CH_3COO^- можно считать равной

концентрации всей растворенной соли. На основании сказанного получаем

$$[H_3O^+] = K_{CH_3COOH} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]} \qquad (XVIII, 77)$$

или

$$pH = -\lg k_{CH_3COOH} - \lg [CH_3COOH] + \lg [CH_3COONa] \qquad (XVIII, 78)$$

Таким образом, подбирая различные концентрации или, вернее, отношения концентраций кислоты и соли, можно получить растворы с различными значениями pH (табл. XVIII, 7).

Таблица XVIII, 7. **Буфер Вальполя (смеси: 1/5 *М* уксусная кислота и 1/5 *М* ацетат натрия)**

pH	Концентрация (молярная)		pH	Концентрация (молярная)	
	уксусная кислота	ацетат натрия		уксусная кислота	ацетат натрия
3,6	0,185	0,015	4,8	0,080	0,120
3,8	0,176	0,024	5,0	0,059	0,141
4,0	0,164	0,036	5,2	0,042	0,158
4,2	0,147	0,053	5,4	0,029	0,171
4,4	0,126	0,074	5,6	0,019	0,181
4,6	0,102	0,098			

При данном составе раствора значение pH мало зависит от температуры, поскольку величина функции диссоциации почти не изменяется с температурой.

Рассмотрим количественно на примере буферного раствора $CH_3COOH + CH_3COONa$, как изменяется pH раствора при добавлении сильной кислоты или сильного основания (k_{CH_3COOH} при 25 °C равна $1{,}752 \cdot 10^{-5}$).

При добавлении к рассматриваемому буферному раствору сильной кислоты, например HCl, протекает реакция

$$CH_3COO^- + Na^+ + H_3O^+ + Cl^- = CH_3COOH + Na^+ + Cl^- + H_2O \qquad (XVIII, 79)$$

В результате знаменатель правой части уравнения (XVIII, 77) уменьшается, а числитель увеличивается, и pH раствора падает.

Ионы Na^+ и Cl^- влияют на значение pH лишь постольку, поскольку они изменяют ионную силу раствора, от которой зависят коэффициенты активности. В точных расчетах это влияние необходимо учитывать.

При добавлении сильного основания, например NaOH, протекает реакция

$$CH_3COOH + Na^+ + OH^- = CH_3COO^- + Na^+ + H_2O \qquad (XVIII, 80)$$

и pH соответственно несколько увеличивается.

Допустим, что в *л* раствора при 25 °C имеется 1 *моль* CH_3COOH и 1 *моль* CH_3COONa, что отвечает согласно уравнению (XVIII, 78)

$$pH = -\lg k_{CH_3COOH} - \lg 1 + \lg 1 = -\lg 1{,}752 \cdot 10^{-5} = 4{,}756$$

Если добавить к раствору 0,9 *моль* HCl, то в результате реакции (XVIII, 79) концентрации CH_3COO^- изменятся, и pH снизится на 1,278.

$$pH = 4{,}756 - \lg 1{,}9 + \lg 0{,}1 = 4{,}756 - 0{,}278 - 1 = 3{,}478$$

Если бы раствор был не буферным, то для такого же изменения pH потребовалось бы не 0,9 *моль* HCl, а только

$$10^{-3{,}478} - 10^{-4{,}756} = 0{,}00032 + 0{,}0000175 = 0{,}00030 \text{ моль HCl}$$

Аналогичная картина (только с увеличением pH) наблюдается и при добавлении в раствор сильного основания.

Рассчитывая изменение pH того же исходного раствора, если к нему добавлено лишь 0,1 *моль* HCl, получаем

$$pH = 4{,}756 - \lg 1{,}1 + \lg 0{,}9 = 4{,}668$$

т. е. pH изменяется приблизительно на 0,1.

Следует обратить внимание на то, что изменение pH зависит не от абсолютного количества добавленной сильной кислоты (или сильного основания), а от отношения

$$\frac{\text{Число молей добавленной HCl (или NaOH) в единице объема}}{\text{Число молей исходной } CH_3COONa \text{ (или } CH_3COOH\text{) в единице объема}}$$

Таким образом, буферные свойства раствора непрерывно ослабевают по мере расходования CH_3COONa, если добавляется HCl, и по мере расходования CH_3COOH, — если добавляется NaOH.

Буферной емкостью называется количество грамм-эквивалентов сильной кислоты (или сильной щелочи), которое надо добавить к раствору, чтобы изменить его pH на единицу.

Рассмотрим раствор, содержащий в 1 *л* 0,8 *г-экв* CH_3COOH и 0,2 *г-экв* CH_3COONa; pH такого раствора согласно уравнению (XVIII, 78) равно

$$pH = -\lg k_{CH_3COOH} - \lg [CH_3COOH] + \lg [CH_3COONa]$$

$$pH = -\lg 1{,}76 \cdot 10^{-5} - \lg 0{,}8 + \lg 0{,}2 = 4{,}152$$

При добавлении к раствору количества кислоты, отвечающего его буферной емкости, pH должно быть доведено до значения 3,15. При этом величина $[CH_3COOH]$ увеличивается, а величина $[CH_3COONa]$ на столько же уменьшается. Обозначаем изменение концентрации через x и составляем уравнение

$$3{,}152 = -\lg 1{,}76 \cdot 10^{-5} - \lg (0{,}8 + x) + \lg (0{,}2 - x)$$

Решая уравнение, находим $x = 0{,}175$ *г-экв/л*.

При определении буферной емкости относительно щелочи составляем аналогичное уравнение, учитывая, что значение pH должно быть доведено до 5,152, и величина $[CH_3COOH]$ при этом

уменьшается, а величина $[CH_3COONa]$ на столько же увеличивается:

$$5,152 = -\lg 1,76 \cdot 10^{-5} - \lg (0,8 - x) + \lg ((0,2 + x)$$

откуда $x = 0,515$ *г-экв/л*.

Буферные емкости раствора относительно кислоты и щелочи различны, так как не одинаковы концентрации $[CH_3COOH]$ и $[CH_3COONa]$.

При разбавлении буферного раствора водой отношение аналитических концентраций слабой кислоты и ее соли остается постоянным. Коэффициенты активности могут изменяться по-разному. Однако при разбавлении буферных растворов их pH изменяется незначительно и в ряде случаев этим изменением можно пренебречь. Например, pH смеси одинаковых объемов 1/15 н. раствора Na_2HPO_4 и 1/15 н. раствора NaH_2PO_4 равна 6,81. После разбавления в 5 раз pH = 6,99, при разбавлении в 20 раз — 7,07, в 100 раз — 7,10. Этот пример показывает также, что буферные смеси можно приготовлять не только из кислоты (или основания) и соли, но и из двух солей на разных ступенях диссоциации. Буферные системы, например

$$H_2CO_3 + NaHCO_3 \quad \text{и} \quad Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$$

имеют большое значение в физиологии живых организмов, так как постоянство pH необходимо для правильного функционирования различных органов.

Таблица XVIII, 8. **Буферные растворы**

Состав	Интервал pH
Соляная кислота + хлористый кальций	1,0÷2,2
Глицин + соляная кислота	1,0÷3,7
Кислый фталат калия + соляная кислота	2,0÷3,8
Фенилуксусный натрий + феннлуксусная кислота	3,2÷4,9
Янтарная кислота + бура	3,0÷5,8
Уксусная кислота + уксуснокислый натрий	3,7÷5,6
Кислый фталат калия + гидроокись натрия	4,0÷6,2
Двузамещенный лимоннокислый натрий + гидроокись натрия	5,0÷6,3
Однозамещенный фосфат калия + гидроокись натрия	5,8÷8,0
Борная кислота + бура	6,8÷9,2
Диэтилбарбитуровая кислота + натриевая соль этой кислоты	7,0÷9,2
Бура + соляная кислота	7,6÷9,2
Борная кислота + гидроокись натрия	7,8÷10,0
Глицин + гидроокись натрия	8,2÷10,1
Бура + гидроокись натрия	9,2÷11,0
Двузамещенный фосфат натрия + гидроокись натрия	11,0÷12,0

Буферные смеси широко используются для приготовления эталонных растворов с заданным pH. Эти растворы служат для определения концентрации водородных ионов путем сопоставления окраски индикатора, добавляемого к эталонным растворам и к бесцветным испытуемым растворам. Значение pH эталонных смесей устанавливается методом э. д. с.

В табл. XVIII, 8 приведены некоторые буферные смеси, применяемые для изготовления серий растворов с различными интервалами значений pH. В пределах интервалов pH, указанных в последнем столбце таблицы, изменение окраски индикатора полностью завершается.

§ 13. Измерение активности (концентрации) водородных ионов

Активность водородных ионов, которую в разбавленных растворах можно принять равной концентрации, точнее всего определяется методом э. д. с. Этот метод очень точен и, кроме того, он применим для окрашенных и даже совсем непрозрачных растворов. Следует также отметить, что к любому методу определения концентрации водородных ионов предъявляется одно обязательное требование, а именно состав раствора не должен подвергаться изменениям, ибо введение любого реактива так или иначе изменяет pH раствора. Применение индикаторов и метод э. д. с. удовлетворяют этому требованию в достаточной степени, так как при этих способах измерения pH влиянием вводимых реактивов можно пренебречь, поскольку они добавляются в ничтожных количествах.

В тех случаях, когда не требуется большой точности, пользуются колориметрическим методом. Он состоит в приготовлении нескольких серий эталонных буферных растворов. Растворы каждой серии различаются между собой, например, на 0,2 единицы pH. Каждую серию растворов окрашивают каким-либо индикатором и подбирают так, что охватывается интервал значений pH, при котором происходит перемена окраски этого индикатора. Индикаторы подбираются по табл. XVIII, 6 таким образом, чтобы интервалы значений pH, при которых происходит перемена окраски каждого индикатора, частично перекрывая друг друга, заполнили всю шкалу измеряемых величин pH. В продажных наборах готовых эталонных растворов, уже подкрашенных индикаторами, обычно охвачена шкала значений pH от 1 до 12.

Имея такой набор, можно быстро измерить pH неизвестного, но обязательно бесцветного раствора. Измерение pH сводится к сопоставлению окраски испытуемого раствора, в который добавляется индикатор, с окраской эталонных растворов. Хотя колориметрический способ менее точен, чем электрометрический (наименьшая ошибка колориметрического метода составляет 0,02—0,05 единиц pH), но вследствие большой простоты аппаратуры и быстроты измерений он нашел широкое распространение.

При выборе индикаторов следует руководствоваться не только подходящими интервалами перехода окраски, но и тем, что индикатор должен давать стойкую окраску и быть по возможности малочувствительным к изменению ионной силы раствора (солевая ошибка) и к содержанию белков и других коллоидов (белковая ошибка).

Наиболее полный ряд индикаторов, предложенный Серенсеном для работы с буферными растворами, содержит 18 индикаторов и охватывает интервал pH от 0,1 до 12,7. Во многих случаях для определения pH вполне достаточно набора меньшего количества индикаторов (табл. XVIII, 9).

Можно пользоваться набором индикаторов по Кларку и Лэббсу. Он состоит из девяти индикаторов и охватывает интервал значений pH от 1,2 до 10. Михаэлис предложил другой способ использования индикаторов и соответствующий ряд индикаторов. Как видно из табл. XVIII, 9, все индикаторы ряда Михаэлиса

Таблица XVIII, 9. **Набор индикаторов для определения pH**

Индикатор	Переход окраски	Интервал pH
	Набор по Кларку и Лэббсу	
Тимоловый синий	Красный — желтый	1,2÷2,8
Бромфеноловый синий	Желтый — синий	3,0÷4,6
Метиловый красный	Красный — желтый	4,4÷6,0
Бромкрезоловый пурпурный	Желтый — пурпурный	5,2÷6,8
Бромтимоловый синий	Желтый — синий	6,0÷7,6
Феноловый красный	Желтый — красный	6,8÷8,4
Крезоловый красный	Желтый — красный	7,2÷8,8
Тимоловый синий	Желтый — синий	8,0÷9,6
Крезолфталеин	Бесцветный — красный	8,2÷9,8
	Набор по Михаэлису	
β-Динитрофенол	Бесцветный — желтый	1,7÷4,4
α-Динитрофенол	Бесцветный — желтый	2,0÷4,7
γ-Динитрофенол	Бесцветный — желтый	4,0÷6,0
п-Нитрофенол	Бесцветный — желтый	5,0÷7,0
м-Нитрофенол	Бесцветный — желтый	6,5÷8,5
Фенолфталеин	Бесцветный — красный	8,3÷10,5
Ализариновый желтый	Бесцветный — желтый	10,0÷12,0

дают переход от бесцветной формы к окрашенной. Это позволяет определить значение pH в интервале перехода одной формы в другую не по оттенку окраски, как в случае индикаторов по Кларку и Лэббсу, а по интенсивности определенного цвета. Благодаря этой особенности ряд индикаторов, подобранных Михаэлисом, дает возможность измерить pH без приготовления серий буферных растворов. Метод Михаэлиса основан на том, что все индикаторы ряда представляют собой слабые кислоты, которые образуют бесцветную форму в недиссоциированном состоянии и окрашенную — в диссоциированном. Переходы окраски совершаются в указанных в табл. XVIII, 9 интервалах pH.

Если взять достаточно концентрированный раствор щелочи, то добавленный к ней индикатор оказывается полностью диссоциированным, и, следовательно, количество ионов индикатора в растворе определяется количеством добавленного индикатора. Основываясь на этой зависимости, Михаэлис добавлял в ряд пробирок с концентрированным раствором щелочи различные количества индикатора. Таким образом, был получен ряд растворов с различной интенсивностью окраски, причем она зависит только от количества добавленного индикатора. Затем выбиралась та из пробирок, интенсивность окраски раствора в которой совпадала с интенсивностью окраски изучаемого раствора, содержащего тот же индикатор.

Совпадение интенсивности окраски указывает на то, что концентрация ионов индикатора в обоих растворах одинакова. Значение концентрации индикатора в эталонной пробирке известно, поскольку в щелочной раствор добавлено точно отмеренное количество индикатора. Таким образом, зная концентрацию индикатора, добавленного в испытуемый раствор, и концентрацию ионов индикатора на основании сопоставления с эталонными растворами, можно рассчитать степень диссоциации индикатора в испытуемом растворе. Зная константы диссоциации индикаторов ряда Михаэлиса, можно рассчитать концентрацию водородных ионов, а следовательно, и pH в изучаемом растворе по формуле (XVIII, 71).

Метод Михаэлиса очень прост, поэтому он находит широкое применение, хотя ряд Михаэлиса охватывает меньший интервал pH, чем рассмотренный выше ряд буферных растворов.

Очень точные измерения pH проводятся с помощью спектрофотометра. Этот прибор позволяет оценивать интенсивность спектральных линий. Перед началом работы измеряют интенсивность линий спектров обеих форм какого-либо индикатора, затем снимают спектр раствора, подкрашенного тем же индикатором, и путем сопоставления этого спектра со спектрами обеих форм индикатора определяют отношение между концентрациями обеих форм в изучаемом растворе, зная которое можно рассчитать pH.

Для предварительных или ориентировочных измерений очень удобно пользоваться универсальным индикатором, который представляет собой смесь нескольких индикаторов, подобранных таким образом, что окраска раствора изменяется непрерывно при постепенном переходе от pH = 3 к pH = 11. Пример изменения окраски удобной и простой смеси, служащей универсальным индикатором, приведен в табл. XVIII, 10.

Таблица XVIII, 10. **Изменение окраски универсального индикатора в зависимости от pH раствора**

pH	Окраска	pH	Окраска
4	Красная	8	Зеленая
5	Оранжево-красная	9	Голубовато-зеленая
6	Желтая	10	Голубовато-фиолетовая
7	Желто-зеленая	11	Красно-фиолетовая

Смесь составлена из равных объемов 0,1 н. растворов метилового красного, α-нафтолфталеина, тимолфталеина, фенолфталеина и бромтимолового синего.

Определение pH в неводных растворах ведется так же, как и в водных, причем метод э. д. с. и в этом случае является наиболее точным (см. гл. XXII, § 6).

§ 14.* Сопоставление кислотности растворов в разных растворителях

При рассмотрении некоторых проблем как теоретического, так и экспериментального характера возникает задача сопоставления кислотности растворов в разных растворителях. Принципиально правильный путь решения этой задачи намечен Бренстедом. Он предлагает сопоставлять активность протона в той или иной среде с его абсолютной активностью, которая должна иметь место, если рассматриваемая кислота находится в вакууме. Это состояние кислоты Бренстед выбирает как стандартное. Константа диссоциации кислоты, выраженная через активности, отнесенные к состоянию продуктов диссоциации в вакууме, называется *абсолютной или собственной константой* и обозначается

$$K_A = \frac{a_{H^+} a_B}{a_A}$$

где a_{H^+}, a_B и a_A — *абсолютная активность протона и абсолютные активности сопряженных кислоты и основания*.

Для определения значений a_A и a_B необходимо располагать величинами a_A^* и a_B^*, которые представляют собой активности кислоты и основания в дан-

ном растворителе, отнесенные к их активностям в том же растворителе при бесконечно малой концентрации, когда коэффициенты активности принимаются равными единице. Величины a^*_A и a^*_B находятся, как обычно, опытным путем. Кроме того, необходимо найти значения $\gamma_{0,A}$ и $\gamma_{0,B}$ — абсолютных коэффициентов активности. Эти коэффициенты выражают отношение активности кислоты или основания в растворе при бесконечном разбавлении к их активности в вакууме тоже при бесконечно малой концентрации, когда коэффициенты активности $\gamma_{0,A}$ и $\gamma_{0,B}$ приняты равными единице. Абсолютные активности кислоты и основания представляют собой произведения

$$a_A = a^*_A \gamma_{0,A}; \quad a_B = a^*_B \gamma_{0,B}$$

Зная K_A и абсолютные коэффициенты активности $\gamma_{0,A}$ и $\gamma_{0,B}$ для раствора кислоты, можно рассчитать абсолютное значение a_{H^+} этой кислоты и, сравнивая с найденной величиной a_{H^+} активности данной кислоты в разных растворителях, можно сопоставить кислотности изучаемых растворов. Основная трудность заключается в определении абсолютных коэффициентов активности. Их можно рассчитать, если известна энергия переноса кислоты и основания из вакуума в данный растворитель, т. е. энергия сольватации.

Константу собственной кислотности K_A можно рассчитать на основании значений протонного сродства, т. е. работы присоединения протона к кислоте и основанию в вакууме. Однако точность определения протонного сродства в настоящее время еще недостаточна. Таким образом, задача сопоставления кислотности растворов в разных растворителях будет решена, когда будут найдены достаточно точные методы определения абсолютных коэффициентов активности и протонного сродства.

Поскольку термодинамически безупречный метод расчета в настоящее время недоступен, Гаммет предложил оценивать кислотность любых растворов, т. е. величину их pH, по степени превращения индикатора-основания в его ионную форму. В основе этого метода лежат экспериментальные данные, согласно которым функции диссоциации оснований (катионных кислот) приблизительно одинаковы при переходе от одного растворителя к другому. Если индикатором является основание, то согласно уравнению (XVIII, 71) получаем соотношение

$$pH = -\lg k_{ин} + \lg \frac{[B]}{[BH]}$$

где [B] и [BH] — концентрации индикатора-основания и его иона.

Концентрации кислой и основной форм индикатора определяются колориметрически. Окраска испытуемого раствора сопоставляется с окраской другого раствора, в котором индикатор находится полностью в виде одной из окрашенных форм. Особенно удобны индикаторы, одна форма которых окрашена, а другая — бесцветная.

Метод Гаммета чрезвычайно прост. Поэтому он нашел широкое применение, несмотря на сравнительно малую точность. Следует учитывать, что, с одной стороны, функции диссоциации оснований все же несколько зависят от природы растворителя; с другой стороны, индикаторный метод имеет ряд ограничений, а именно: окраска индикатора и ее интенсивность зависят не только от pH раствора, но и от присутствия окислителей или восстановителей, от ионной силы раствора, от наличия в растворе белков (белковая ошибка). Уже само введение индикатора влияет на значение pH. При больших интервалах значений pH необходимо пользоваться несколькими индикаторами, что осложняет сопоставление результатов измерений и, кроме того, серия индикаторов, подобранная для одного растворителя, не будет равноценной в другом растворителе.

§ 15. Кривые титрования

При титровании кислот основаниями или оснований кислотами одинаковому количеству эквивалентов кислоты и основания в растворе соответствуют различные значения pH, которые зависят от силы взаимодействующих при титровании кислоты и основания. Кривая, характеризующая зависимость pH титруемого раствора кислоты (или основания) от количества (обычно объема раствора, в *мл*) добавленного основания (или соответственно кислоты), называется *кривой титрования*. *Эквивалентной точкой* называется точка на кривой титрования, отвечающая одинаковым количествам эквивалентов кислоты и основания в растворе. Если достижение эквивалентной точки требуется определить по индикатору, то следует пользоваться таким индикатором, который изменяет свою окраску при значении pH, отвечающем эквивалентной точке. Рассмотрим несколько примеров.

1. Сильная кислота титруется сильным основанием. Допустим, что взято 10 *мл* 0,1 н. сильной кислоты, например HCl. Раствор титруется 0,1 н. раствором сильного основания, например NaOH. Объем реакционной смеси в процессе титрования непрерывно увеличивается, что, конечно, сказывается на концентрациях. Однако в дальнейших расчетах будем пренебрегать этим изменением объема, что значительно упростит расчеты и практически не повлияет на окончательные выводы.

Проследим за изменением pH во время титрования. Величина pH 0,1 н. раствора сильной кислоты равна единице. После добавления 9 *мл* раствора основания концентрация кислоты уменьшится в 10 раз и станет равной 0,01 н., чему отвечает $pH = 2$. Чтобы уменьшить концентрацию кислоты еще в 10 раз, теперь уже требуется добавить лишь 0,9 *мл* основания, после чего pH станет равным 3. Повторяя тот же расчет, получим, что после добавления еще 0,09 *мл* раствора основания pH станет равным 4, а после добавления еще 0,009 *мл* — станет равным 5 и т. д.* до достижения точки эквивалентности (добавлено 10 *мл* раствора основания), в которой система состоит из воды и хорошо диссоциирующей соли, что отвечает $pH = 7$. Кривая, описывающая эту зависимость, представлена на рис. XVIII, 4.

При дальнейшем добавлении основания раствор приобретает щелочную реакцию, а значение pH продолжает возрастать. Сначала для увеличения pH на единицу требуется весьма небольшое количество основания, и кривая титрования продолжает подниматься практически вертикально. Далее ее наклон постепенно уменьшается, и мы получаем верхнюю ветвь кривой титрования, изображенной на рис. XVIII, 4.

* Вблизи точки эквивалентности этот элемеитарный расчет несколько усложняется, так как нельзя пренебрегать диссоциацией воды.

Если титровать основание кислотой, то получается ниспадающая кривая, но совершенно симметричная кривой на рис. XVIII, 4

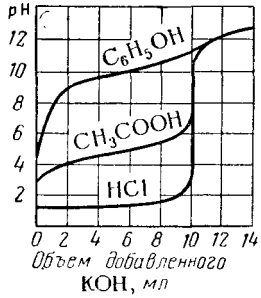


Рис. XVIII, 4. Кривые титрования кислот.

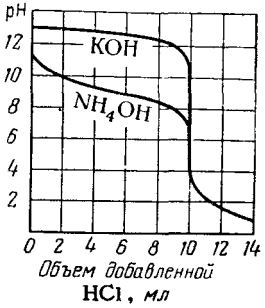


Рис. XVIII, 5. Кривые титрования оснований.

(рис. XVIII, 5). Изменение pH кислотного раствора по мере добавления к нему основания показано в табл. XVIII, 11.

Таблица XVIII, 11. **Изменение pH при титровании 10 *мл* 0,1 н. сильной кислоты 0,1 н. сильным основанием**

Количество добавленного раствора, *мл*	c_{H^+}	pH
—	10^{-1}	1
9,00	10^{-2}	2
9,90	10^{-3}	3
9,99	10^{-4}	4
10,00	10^{-7}	7
10,01	10^{-10}	10

Поскольку при титровании сильной кислоты сильным основанием кривая титрования поднимается практически вертикально в пределах pH примерно от 3 до 11, титрование можно вести с любым индикатором, который изменяет окраску в интервале, лежащем в этих пределах pH.

Если кислота и основание более разбавленные, например 0,001 н., то кривая титрования лежит в более узких пределах pH: начинается при pH = 3 и кончается при pH = 11, а вертикальный участок кривой лежит примерно в интервале значений pH лишь от 5 до 9. Чем разбавленнее взятые растворы кислоты и основания, тем менее четко выражен участок вертикального подъема. При исходных нормальностях 0,0001 этот участок лежит между значе-

ниями pH = 6 ÷ 8, т. е. практически отсутствует. При титровании сильной кислоты сильной щелочью или наоборот расчет pH раствора для любой стадии титрования достаточно прост при условии, что можно пренебречь коэффициентами активности. Введение поправки на изменение объема раствора в процессе титрования трудности не представляет.

2. При титровании слабой кислоты, например CH_3COOH, сильным основанием, например NaOH, pH раствора изменяется иначе. Уже в исходной 0,1 н. кислоте pH = 3; при добавлении сильного основания образуется хорошо диссоциирующая соль CH_3COONa и вода. Свободные ионы CH_3COO^- подавляют диссоциацию кислоты. Кроме того, часть соли оказывается гидролизованной; появление ионов OH^- также понижает концентрацию ионов H^+. Все это приводит к более быстрому повышению pH в реакционной среде, на что указывает начало кривой для CH_3COOH на рис. XVIII, 4. Когда же концентрация оставшейся свободной кислоты и образовавшейся соли делаются примерно одинаковыми, получается буферная смесь, pH которой по мере прибавления основания изменяется очень медленно. Этому медленному подъему кривой отвечает на рис. XVIII, 4 добавление от 2 до 8 *мл* едкого кали. После того как буферная емкость раствора исчерпана, дальнейшее прибавление раствора щелочи снова приводит к более быстрому возрастанию pH. Состояние, близкое к эквивалентности, достигается не при pH = 3, как в предыдущем примере, а при pH > 7, так как образующийся уксуснокислый натрий частично гидролизован. При дальнейшем прибавлении NaOH к раствору, состоящему из воды и хорошо диссоциирующей соли CH_3COONa, pH изменяется практически так же, как и при титровании сильной кислоты сильным основанием после того, как точка эквивалентности пройдена. Как видно из рис. XVIII, 4, в данном случае необходимо пользоваться индикатором, меняющим свою окраску в пределах pH от 8 до 10, например фенолфталеином, область перехода окраски которого соответствует pH от 8,3 до 10 (см. табл. XVIII, 6).

Точность, с которой можно определить содержание кислоты в растворе путем титрования, зависит от условий, в которых находится рассматриваемая кислота. Если в растворе присутствует еще одна кислота или несколько кислот, то добавляемое основание распределяется между всеми кислотами в зависимости от величины константы диссоциации этих кислот. Таким образом, достаточно точно оттитровать какую-нибудь одну кислоту можно лишь при условии, что количество основания, связываемого другими кислотами, меньше того количества, которым мы можем пренебречь при заданной точности анализа.

При титровании водного раствора слабой кислоты мы, в сущности говоря, имеем дело со смесью двух кислот, так как воду

тоже можно рассматривать как слабую кислоту, функция диссоциации которой равна

$$K_{H_2O} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{55{,}5} = \frac{10^{-14}}{10^{1{,}7}} = 10^{-15{,}7}$$

Допустим, что раствор содержит две кислоты: HA_I и HA_{II}, причем кислота HA_{II} сильнее кислоты HA_I, и число эквивалентов этих кислот одинаково; тогда функции диссоциации кислот

$$k_I = \frac{[H_3O^+][A_I^-]}{[HA_I]} \quad \text{и} \quad k_{II} = \frac{[H_3O^+][A_{II}^-]}{[HA_{II}]}$$

Разделив второе равенство на первое, получим

$$\frac{k_{II}}{k_I} = \frac{[A_{II}^-][HA_I]}{[A_I^-][HA_{II}]} \qquad \text{(XVIII, 81)}$$

Поскольку обе кислоты слабые и титрование ведется сильным основанием, получаемые соли можно считать полностью диссоциированными, поэтому сумма концентраций $[A_I^-] + [A_{II}^-]$ равна концентрации всего основания, введенного к данному моменту в раствор.

Уравнение (XVIII, 81) показывает, что при равенстве исходных концентраций обеих кислот $[HA_I] = [HA_{II}]$ более сильная кислота связывает бóльшую долю основания. Если же исходные концентрации неодинаковы, распределение основания зависит и от соотношения концентраций.

Если вторая константа во много раз больше первой, то основание почти полностью связывается только второй кислотой, что позволяет произвести раздельное титрование двух кислот. Точность подобного титрования вычисляется с помощью уравнения (XVIII, 81).

Допустим, что функция диссоциации слабой кислоты $k_{II} = 10^{-6}$. Для воды $k_I = 10^{-15{,}7}$. Предположим, что дан 0,1 н. раствор кислоты, концентрацию которой следует определить с точностью до 0,1%. Это значит, что при нормальности еще неоттитрованной кислоты $[HA_{II}] = 10^{-4}$, бóльшая часть основания должна все еще связываться кислотой, а не водой. Ввиду того, что неоттитрованной является очень малая часть кислоты, можно принять, что количество основания, израсходованного на титрование $[A_{II}^-] = 0{,}1$, а воду можно считать практически неизрасходованной, т. е. $[HA_I] = 55{,}5 = 10^{1{,}7}$. Подставив все перечисленные величины в уравнение (XVIII, 81)

$$\frac{10^{-6}}{10^{-15{,}7}} = \frac{0{,}1 \cdot 10^{1{,}7}}{0{,}0001\,[A_I^-]}$$

получим $[A_I^-] = 10^{-5}$. Это значит, что концентрация еще не связанной кислоты $[HA_{II}]$, которая равна 10^{-4}, в 10 раз больше концентра-

ции $[A_I^-]$ уже связанной воды, т. е. к концу титрования кислоты все еще можно пренебречь расходом основания, реагирующего с водой. Таким образом, кислота с функцией диссоциации $k_{II} = 10^{-6}$ может быть оттитрована в водном растворе с точностью до 0,1% при исходном 0,1 н. растворе.

Подставив в уравнение (XVIII, 81) другие исходные данные, находим, что точность титрования кислоты тем меньше, чем ниже ее концентрация и чем меньше ее функция диссоциации. Например, точность титрования 0,1 н. раствора кислоты с функцией диссоциации, равной 10^{-8}, уже ниже 1%. В более точных расчетах следует учитывать коэффициенты активности.

Рассчитать pH раствора на разных стадиях титрования слабой кислоты сильным основанием можно по довольно сложной формуле, вывод которой приводится ниже. Обозначим исходную молярность слабой одноосновной кислоты через a. Если кислота частично нейтрализована в результате добавления b эквивалентов на литр сильного основания, то общее количество эквивалентов кислоты HA и ионов A^- равно a:

$$a = c_{HA} + c_{A^-} \qquad \text{(XVIII, 82)}$$

где c_{HA} и c_{A^-} — концентрации, *г-экв/л*.

Кроме ионов A^- и молекул HA в растворе имеются еще ионы OH^-, H_3O^+ и ионы металла основания M^+; концентрация последних равна b. Поскольку раствор должен быть электронейтральным, сумма всех положительных зарядов должна быть равна сумме всех отрицательных зарядов:

$$c_{M^+} + c_{H_3O^+} = c_{A^-} + c_{OH^-} \qquad \text{(XVIII, 83)}$$

или

$$b + c_{H_3O^+} = c_{A^-} + c_{OH^-}$$

Константу диссоциации кислоты $K_д$ можно выразить следующим образом:

$$K_д = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = a_{H_3O^+} \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \cdot \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} \qquad \text{(XVIII, 84)}$$

где f_{A^-} и f_{HA} — коэффициенты активности.

После преобразования получим

$$a_{H_3O^+} = K_д \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \cdot \frac{f_{HA}}{f_{A^-}} \qquad \text{(XVIII, 85)}$$

Если исключить из уравнения (XVIII, 85) c_{HA} и c_{A^-}, используя выражения (XVIII, 82) и (XVIII, 83), то

$$c_{A^-} = b + c_{H_3O^+} - c_{OH^-}$$

$$c_{HA} = a - c_{A^-} = a - b - c_{H_3O^+} + c_{OH^-}$$

откуда

$$a_{H_3O^+} = K_д \frac{a - b - c_{H_3O^+} + c_{OH^-}}{b + c_{H_3O^+} - c_{OH^-}} \cdot \frac{f_{HA}}{f_{A^-}} \qquad \text{(XVIII, 86)}$$

Для упрощения внешнего вида уравнения (XVIII, 86) выражение $b + c_{H_3O^+} - c_{OH^-}$ обозначим через E, и уравнение (XVIII, 86) принимает вид:

$$a_{H_3O^+} = K_д \frac{a - E}{E} \cdot \frac{f_{HA}}{f_{A^-}} \qquad \text{(XVIII, 87)}$$

или

$$pH_a = pK_д + \lg \frac{E}{a - E} + \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}}$$

Последний член правой части уравнения (XVIII, 87) можно рассчитать, пользуясь уравнением Дебая — Гюккеля (XVI, 7), например:

$$\lg f_{A^-} = \frac{A\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + CI$$

где I — ионная сила раствора; A, B и C — константы.

Расчет pH_a по полному уравнению (XVIII, 87) довольно сложен, так как после подстановки $c_{OH^-} = K_w/c_{H_3O^+}$ получается кубическое уравнение относительно $c_{H_3O^+}$, поэтому в уравнение (XVIII, 87) вводятся упрощения, состоящие в том, что отбрасываются величины, которыми можно пренебречь.

Если ионная сила раствора достаточно низка и коэффициенты активности можно принять равными единице, что приблизительно верно для слабых кислот, то последний сомножитель в уравнении (XVIII, 68) можно отбросить и уравнение примет вид

$$c_{H_3O^+} = K_д \frac{a - b - c_{H_3O^+} + c_{OH^-}}{b + c_{H_3O^+} - c_{OH^-}} \qquad \text{(XVIII, 88)}$$

Возможность дальнейших упрощений определяется различными значениями $c_{H_3O^+}$ и c_{OH^-} в начале, в середине и в конце титрования. В самом начале титрования, когда раствор содержит только слабую кислоту, b равно нулю и раствор достаточно кислый, чтобы можно было пренебречь c_{OH^-}. Поэтому уравнение (XVIII, 88) принимает вид

$$c_{H_3O^+} = K_д \frac{a - c_{H_3O^+}}{c_{H_3O^+}}$$

Решив это уравнение относительно $c_{H_3O^+}$, получим

$$c_{H_3O^+} = -\frac{1}{2} K_д + \sqrt{\frac{1}{4} K_д^2 + aK_д} \qquad \text{(XVIII, 89)}$$

Для очень слабой кислоты $c_{H_3O^+}$ и $K_д$ малы, и уравнение сводится к выражению

$$c_{H_3O^+} = \sqrt{aK_д}$$

В средней области титрования слабой кислоты сильным основанием, т. е. при $pH \geqslant 4$, можно пренебречь разностью $c_{H_3O^+} - c_{OH^-}$, и уравнение (XVIII, 88) принимает вид:

$$pH = pK_д + \lg \frac{b}{a - b} \qquad \text{(XVIII, 90)}$$

В конце титрования, т. е. в точке эквивалентности, $a = b$, и можно пренебречь значением $c_{H_3O^+}$, так как раствор имеет щелочную реакцию вследствие гидролиза образовавшейся соли слабой кислоты и сильного основания, и уравнение (XVIII, 88) принимает вид

$$c_{H_3O^+} = K_д \frac{c_{OH^-}}{a - c_{OH^-}}$$

Подставив вместо c_{OH^-} отношение $\frac{K_w}{c_{H_3O^+}}$ и решив полученное квадратное уравнение, получим

$$c_{H_3O^+} = \frac{K_w}{2a} + \sqrt{\frac{K_w^2}{4a^2} + \frac{K_д K_w}{a}}$$

Обычно дробь $\frac{K_w}{2a}$ очень мала и ею можно пренебречь. Тогда

$$c_{H_3O^+} = \sqrt{\frac{K_д K_w}{a}} \quad \text{или} \quad pH = \frac{1}{2} pK_w + \frac{1}{2} pK_д + \frac{1}{2} \lg a \qquad (XVIII, 91)$$

Пользуясь приведенными упрощенными формулами, можно рассчитать всю кривую титрования от начала до точки эквивалентности. Если нейтрализация проведена на 50%, т. е. если $b = 1/2a$, то уравнение (XVIII, 90) принимает вид

$$pH = pK_д$$

Таким образом, измерив pH при половинной нейтрализации, можно найти приближенное значение функции диссоциации слабой кислоты.

3. Если кислота очень слабая, например титруется фенол, то pH 0,1 н. раствора этой кислоты оказывается еще выше и в процессе добавления основания pH становится больше 7 еще задолго до достижения точки эквивалентности. Но и в этом случае, как показывает рис. XVIII, 4, образуется буферный раствор, и при добавлении от 2 до 8 *мл* щелочи pH раствора возрастает гораздо медленнее, чем в начале и в конце титрования, когда близка эквивалентная точка. Кривая титрования подобных кислот совсем не имеет вертикального участка, как в предыдущих примерах, и титрование ведется с эталонным раствором.

4. При титровании слабых оснований сильными кислотами наблюдаются те же закономерности, что и в примерах 2 и 3. Разница лишь в том, что pH не повышается, а понижается, как это показано на рис. XVIII, 5. Расчет pH при этом ведется совершенно так же, как и при титровании слабой кислоты сильным основанием, только в формуле, соответствующей формуле (XVIII, 88), величины c_{H^+} и c_{OH^-} меняются местами.

5. Если титровать смесь двух кислот, значительно различающихся по силе, например раствор, содержащий соляную и уксусную кислоты, то на кривой титрования наблюдается два крутых подъема. Первый подъем, начинающийся при небольшом значении

pH, отвечает процессу нейтрализации сильной кислоты; дальнейшее изменение pH целиком зависит от процесса нейтрализации слабой кислоты (рис. XVIII, 6). При подобном титровании необходимо пользоваться двумя индикаторами, один из которых, например в случае HCl + CH_3COOH, изменяет окраску в области pH от 3 до 4, и второй — в области pH от 8 до 10.

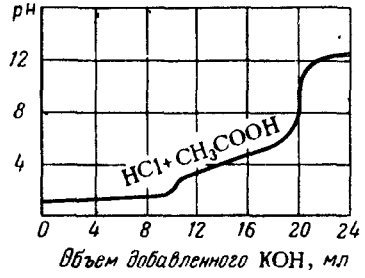


Рис. XVIII, 6. Кривая титрования смеси сильной и слабой кислот.

Из табл. XVIII, 6 видно, что удобную комбинацию могут представлять метиловый оранжевый и фенолфталеин. Фенолфталеин в кислой среде бесцветен и не мешает наблюдать за переходом окраски метилового оранжевого от красной к желтой. В конце титрования слабой кислоты красная окраска фенолфталеина отчетливо проявляется на желтом фоне. Можно, конечно, подобрать и другую комбинацию индикаторов.

Возможность раздельного титрования двух кислот рассчитывают по приведенному выше уравнению (XVIII, 81)

$$\frac{k_{II}}{k_I} = \frac{[A_{II}^-][HA_I]}{[A_I^-][HA_{II}]}$$

но в данном случае величины k_I, $[HA_I]$, $[A_I^-]$ и k_{II}, $[HA_{II}]$, $[A_{II}^-]$ относятся к двум сосуществующим кислотам. Влиянием воды, учитывая, что ее функция диссоциации значительно меньше k_I и k_{II}, можно пренебречь.

Допустим, что $k_I = 10^{-10}$ и $k_{II} = 10^{-5}$ и что в начале титрования нормальность обеих кислот равна единице. Посмотрим, можно ли определить с помощью титрования содержание каждой из кислот с точностью до 0,1%. Для этого надо, чтобы при наличии остаточной концентрации более сильной кислоты, равной 0,001 н., концентрация связанной более слабой кислоты была значительно меньше 0,001 н. Расчет $[A_I^-]$ в момент окончания титрования кислоты $[HA_{II}]$ делается по формуле (XVIII, 81):

$$\frac{10^{-5}}{10^{-10}} = \frac{1 \cdot 1}{0{,}001\,[A_I^-]}; \quad [A_I^-] = 10^{-2}$$

Расчет показывает, что желаемую точность осуществить невозможно, так как к моменту достижения $[A_{II}^-] = 0{,}001$ н. расход основания на другую кислоту составляет 0,01 *г-экв/л*. Требуемая точность разделения кислот данной концентрации возможна лишь при большей разнице величин функции диссоциации. Например, при $k_{II} = 10^{-5}$ величина k_I должна быть равна 10^{-12} или меньше.

6. При титровании слабой кислоты слабым основанием в водной среде кривая титрования не имеет вертикального участка и

проходит эквивалентную точку при значении pH, зависящем от соотношения силы кислоты и основания, но в общем недалеко от pH = 7. Подобное титрование, как и описанное выше титрование очень слабой кислоты, требует специально приготовленного для каждого отдельного случая эталона.

Вследствие гидролиза слабой кислоты и слабого основания полное уравнение, связывающее состав раствора и его pH, является уравнением четвертой степени относительно $c_{H_3O^+}$. Поэтому построить точную кривую титрования очень трудно. Однако приближенные уравнения дают возможность построить кривую титрования удовлетворительной точности.

Значение pH в начальный момент получают по уравнению (XVIII, 89). Значение pH в период от начала титрования до нейтрализации кислоты на 90% вычисляют по тем же уравнениям, которые использовались при титровании слабой кислоты сильным основанием. Пока количество свободной кислоты не меньше 10%, влиянием гидролиза можно пренебречь.

Значение pH в эквивалентной точке, т. е. в растворе гидролизованной соли, можно получить из уравнения (XVIII, 75)

$$k_{HA} = \frac{c_{H_3O^+} c_{A^-}}{c_{HA}}$$

преобразовав которое, получаем уравнение (XVIII, 76), остающееся в силе и после гидролиза кислоты

$$c_{H_3O^+} = k_{HA} \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} = k_{HA} \frac{c\beta}{c(1-\beta)} = k_{HA} \frac{\beta}{1-\beta}$$

Согласно уравнению (XVIII, 61) дробь $\beta/(1-\beta)$ равна $\sqrt{K_{гидр}}$, так что, используя выражение (XVIII, 62), получим

$$c_{H_3O^+} = k_{HA} \sqrt{K_{гидр}} = k_{HA} \sqrt{\frac{k_w}{k_{HA} k_B}} = \sqrt{k_w \frac{k_{HA}}{k_B}}$$

или после логарифмирования

$$pH = \frac{1}{2} pk_w + \frac{1}{2} pk_{HA} - \frac{1}{2} pk_B \qquad (XVIII, 92)$$

Если функции диссоциации слабой кислоты и слабого основания приблизительно одинаковы, т. е. $pk_{HA} \approx pk_B$, то $pH = 1/2\ pk_w$. В этом случае, несмотря на гидролиз, реакция раствора нейтральная. Если $k_{HA} > k_B$, то реакция раствора кислая. Если $k_{HA} < k_B$, то раствор обладает щелочной реакцией.

Поскольку в формулу (XVIII, 92) для pH раствора в эквивалентной точке входят только константы, можно считать, что

в первом приближении pH раствора соли слабой кислоты и слабого основания не зависит от концентрации.

7. При нейтрализации двухосновной кислоты сильным основанием возможны два положения. Если первая ступень диссоциации двухосновной кислоты соответствует диссоциации сильной кислоты, а вторая ступень — диссоциации слабой кислоты, то титрование такой кислоты, например хромовой, протекает так же, как титрование смеси сильной и слабой кислот. Если же обе ступени диссоциации отвечают почти одинаковым по силе кислотам, то кривые титрования накладываются одна на другую, так как основание распределяется одновременно между обеими кислотами. В этом случае количественно определить содержание кислоты в растворе методом титрования невозможно, но определенная зависимость между количеством добавленного основания и значением pH раствора все-таки имеется и рассчитать эту зависимость можно.

8. При недостаточно резких перегибах кривых титрования смесей близких по силе кислот и оснований можно заменить воду соответственно подобранным более протогенным растворителем, например уксусной кислотой. При этом сила кислот уменьшается, но неодинаково, так что разница в силе кислот возрастает и при их совместном титровании на кривой изменения pH наблюдаются более резкие перегибы. Поэтому окраска индикатора изменяется в пределах меньшего объема добавляемого основания, что позволяет более точно определять эквивалентные точки, отвечающие завершению титрования каждой из кислот смеси.

Совершенно так же соответствующим подбором растворителя можно увеличивать разницу между силой оснований, чтобы определять их концентрацию титрованием.

§ 16. Амфотерные электролиты

Амфотерными электролитами или *амфолитами* называются такие электролиты, которые могут проявлять одновременно и кислотные, и основные свойства. К ним можно отнести, например, гидроокиси таких металлов, как цинк, алюминий. Подобные гидроокиси могут диссоциировать по уравнениям

$$Zn(OH)_2 + 2H_2O = ZnO_2^{2-} + 2H_3O^+$$

и

$$Zn(OH)_2 = Zn^{2+} + 2(OH)^-$$

В данном случае и кислотные, и основные функции определяются свойствами одной и той же группы OH^-. Но существуют амфолиты и другого типа. Их кислотные и основные свойства определяются наличием двух различных функциональных групп. Наиболее характерным примером соединений подобного типа могут служить амино-

кислоты NH_2RCOOH. Аминокислоты входят в состав белков, поэтому исследование белков невозможно без учета явлений, обусловленных амфотерными свойствами аминокислот.

Казалось бы, карбоксильная группа аминокислоты должна обладать протогенными свойствами, а аминогруппа — протофильными. Однако при исследовании водных растворов аминокислот жирного ряда найдено, что их спектр комбинационного рассеяния не дает линии, отвечающей карбоксильной группе COOH. Эта линия появляется лишь после добавления сильной кислоты, которая, обладая высокими протогенными свойствами, отдает протон аминокислоте. Опытные данные говорят о том, что в водном растворе жирные аминокислоты полностью или почти полностью переходят в форму $NH_3^+RCOO^-$, т. е. представляют собой ион, несущий одновременно и положительный и отрицательный заряды. Это подтверждается и тем, что диэлектрическая проницаемость водных растворов указанных аминокислот очень высока, а это значит, что раствор содержит частицы с большими дипольными моментами. Именно к таким частицам относятся ионы $NH_3^+RCOO^-$, называемые *амфионами*. Их называют еще *внутренними солями* или *цвиттерионами*.

Присоединяя протон при взаимодействии с протогенным веществом, группа COO^- амфиона проявляет основные свойства, а группа NH^+, отдавая протон протофильному основанию, проявляет кислотные свойства:

$$NH_3^+RCOO^- + H_3O^+ = NH_3^+RCOOH + H_2O$$

$$NH_3^+RCOO^- + OH^- = NH_2RCOO^- + H_2O$$

Изучение аминокислот значительно упрощается, если рассматривать ионы типа NH_3^+RCOOH как двухосновные кислоты, первая ступень диссоциации которых — это диссоциация карбоксильной группы:

$$NH_3^+RCOOH + H_2O = NH_3^+RCOO^- + H_3O^+$$

вторая ступень — диссоциация аминогруппы:

$$NH_3^+RCOO^- + H_2O = NH_2RCOO^- + H_3O^+$$

Каждой ступени отвечает своя константа диссоциации:

$$K_{д_I} = \frac{a_{NH_3^+RCOO^-} a_{H_3O^+}}{a_{NH_3^+RCOOH}}; \quad K_{д_{II}} = \frac{a_{NH_2RCOO^-} a_{H_3O^+}}{a_{NH_3^+RCOO^-}} \qquad \text{(XVIII, 93)}$$

Для приближенного расчета констант диссоциации аминокислот пользуются уравнениями (XVIII, 93), заменив в них активности концентрациями.

После логарифмирования указанных выражений получим

$$\lg K_{д_I} \approx \lg k_{NH_3^+RCOOH} = -pH + \lg \frac{[NH_3^+RCOO^-]}{[NH_3^+RCOOH]} \quad (XVIII, 94)$$

$$\lg K_{д_{II}} \approx \lg k_{NH_3^+RCOO^-} = -pH + \lg \frac{[NH_2RCOO^-]}{[NH_3^+RCOO^-]} \quad (XVIII, 95)$$

Как правило, ионная сила растворов невелика, и все коэффициенты активности близки единице, поэтому подобное упрощение не дает большой ошибки. Величина pH, входящая в уравнения (XVIII, 94) и (XVIII, 95), измеряется методом э. д. с. Для определения концентраций, входящих в уравнение (XVIII, 94), надо знать общую концентрацию a аминокислоты и концентрацию c добавленной сильной кислоты. Тогда

$$[NH_3^+RCOO^-] = a - c; \quad [NH_3^+RCOOH] = c$$

В уравнении (XVIII, 95) $[NH_3^+RCOO^-] = a - b$; $[NH_2RCOO^-] = b$, где b — концентрация добавленного сильного основания.

$K_{д_I}$ и $K_{д_{II}}$, будучи константами диссоциации двух последующих ступеней, отличаются на несколько порядков (см. табл. XVIII, 12, 13).

Таблица XVIII, 12. **Константы диссоциации двухосновных органических кислот при 25 °С**

Кислота	$pK_{д_I}$	$pK_{д_{II}}$	Кислота	$pK_{д_I}$	$pK_{д_{II}}$
Щавелевая	1,30	4,286	Пимелиновая	4,51	5,42
Малоновая	2,84	5,696	Пробковая	4,53	5,40
Янтарная	4,20	5,60	Малеиновая	2,00	6,27
Глутаровая	4,35	5,42	Фумаровая	3,03	4,48
Адипиновая	4,42	5,41	Фталевая	2,89	5,42

Таблица XVIII, 13. **Константы диссоциации аминокислот при 25 °С**

Кислота	$pK_{д_I}$	$pK_{д_{II}}$	Кислота	$pK_{д_I}$	$pK_{д_{II}}$
Аланин	2,340	9,870	Гистидин	1,77	9,18
		9,04	Диглицин	3,15	8,10
Аргинин	2,02	12,48	Изолейцин	2.318	9,758
Аспарагиновая	2,09	9,82	Лейцин	2,328	9,744
	3,87		Норлейцин	2,335	9,833
Валин	2,287	9,719	Оксипролин	1,92	9,73
Глютаминовая	2,19	9,66	Триптофан	2,38	9,39
	4,28				

Иногда, например при исследовании белков, оказывается необходимым создавать условия, в которых аминокислота при дис-

социации дает одинаковую концентрацию как положительных (NH_3^+RCOOH), так и отрицательных (NH_2RCOO^-) ионов. В чистой воде такое условие невыполнимо, так как константы диссоциации обеих ступеней неодинаковы. Чтобы одну ступень диссоциации усилить, а другую — подавить, необходимо создать в растворе соответствующую концентрацию водородных ионов, добавляя либо кислоту, либо основание. Значение pH, при котором амфолит образует одинаковые концентрации положительных и отрицательных ионов, называется *изоэлектрической точкой.* В изоэлектрической точке, очевидно, соблюдается условие

$$[NH_3^+RCOOH] = [NH_2RCOO^-] \qquad \text{(XVIII, 96)}$$

Сложив выражения (XVIII, 94) и (XVIII, 95), находим

$$\lg K_{д_I} K_{д_{II}} = -2pH + \lg \frac{[NH_3^+RCOO^-][NH_2RCOO^-]}{[NH_3^+RCOOH][NH_3^+RCOO^-]} \qquad \text{(XVIII, 97)}$$

Учитывая выражение (XVIII, 96), получаем

$$\lg K_{д_I} K_{д_{II}} = -2pH \quad \text{или} \quad a_{H^+} = \sqrt{K_{д_I} K_{д_{II}}}$$

В уравнении (XVIII, 97) активности заменены концентрациями, причем получается небольшая ошибка, так как $f_{NH_3^+RCOO^-}$ сокращаются, а $f_{NH_3^+RCOOH}$ и $f_{NH_2RCOO^-}$ если и не равны единице, то весьма близки между собой.

§ 17. Произведение растворимости

Рассмотрим соотношение между активностями ионов бинарного сильного малорастворимого электролита, например AgCl, в его насыщенном растворе. При установившемся равновесии соблюдается равенство

$$\mu_{AgCl_{(T)}} = \mu_{Ag^+} + \mu_{Cl^-}$$

Левая часть равенства при данной температуре — величина постоянная, следовательно в насыщенном растворе:

$$\mu_{Ag^+} + \mu_{Cl^-} = \text{const}$$

Выражая величины μ через активности, получим

$$\mu^0_{Ag^+} + RT \ln a_{Ag^+} + \mu^0_{Cl^-} + RT \ln a_{Cl^-} = \text{const} \qquad \text{(XVIII, 98)}$$

или

$$a_{Ag^+} a_{Cl^-} = \exp\left(\frac{\text{const} - \mu^0_{Ag^+} - \mu^0_{Cl^-}}{RT}\right) = L_a$$

Величина L_a, постоянная при данной температуре, называется *произведением активностей.*

В насыщенном растворе соли всегда должно быть постоянным произведение активностей ионов соли L_a:

$$L_a = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = [Ag^+][Cl^-] f_{Ag^+} f_{Cl^-} = [Ag^+][Cl^-] f_{\pm}^2 \qquad (XVIII, 99)$$

Раствор малорастворимой соли является раствором разбавленным. Если такие растворы не содержат других веществ, повышающих их ионную силу, то активности можно заменить концентрациями:

$$[Ag^+][Cl^-] = L \qquad (XVIII, 100)$$

L называется *произведением растворимости.*

В табл. (XVIII, 14) даны произведения растворимости некоторых малорастворимых в воде солей при 25 °С.

Таблица XVIII, 14. **Произведения растворимости некоторых солей, растворенных в воде при 25 °С**

Соль	L_a	Соль	L_a	Соль	L_a
AgCl	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$	Hg_2CO_3	$9{,}0 \cdot 10^{-17}$	Hg_2SO_4	$4{,}7 \cdot 10^{-7}$
AgBr	$7{,}7 \cdot 10^{-13}$	$CaCO_3$	$4{,}82 \cdot 10^{-9}$	MnS	$1{,}1 \cdot 10^{-15}$
AgI	$1{,}5 \cdot 10^{-16}$	$BaCO_3$	$4{,}93 \cdot 10^{-9}$	FeS	$3{,}8 \cdot 10^{-20}$
Ag_2S	$5{,}9 \cdot 10^{-52}$	$PbCO_3$	$7{,}24 \cdot 10^{-14}$	ZnS	$7{,}4 \cdot 10^{-27}$
Hg_2Cl_2	$1{,}15 \cdot 10^{-18}$	Ag_2CO_3	$6{,}2 \cdot 10^{-12}$	CdS	$1{,}2 \cdot 10^{-28}$
Hg_2Br_2	$5{,}50 \cdot 10^{-23}$	$PbSO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$	PbS	$6{,}7 \cdot 10^{-29}$
Hg_2I_2	$4{,}95 \cdot 10^{-29}$	$CaSO_4$	$6{,}26 \cdot 10^{-5}$	CuS	$3{,}2 \cdot 10^{-38}$
$Hg_2(CN)_2$	$5{,}0 \cdot 10^{-40}$	$BaSO_4$	$9{,}9 \cdot 10^{-11}$	Hg_2S_2	$1 \cdot 10^{-45}$

В водных растворах AgCl концентрации ионов одинаковы:

$$[Ag^+] = [Cl^-] \qquad (XVIII, 101)$$

Обозначив $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$ через c, находим, что $L = c^2$ или $c = \sqrt{L}$. Если к раствору добавлена соль, дающая при растворении ионы Ag^+ или Cl^-, например $AgNO_3$ или KCl, то равенство (XVIII, 101) нарушается. Рассмотрим этот случай без учета $f_{\pm}$. Так, если добавлен избыток ионов Cl^- и концентрация этих ионов увеличилась от c до $c + x$, то должно соблюдаться равенство $L = c\,(c + x)$, которое при $x \gg c$ принимает вид $L = cx$. Чем больше x, тем меньше c. Таким образом, по мере добавления иона Cl^- насыщение раствора солью AgCl наступает при все меньшей концентрации c. Если ион Cl^- вводится в уже насыщенный раствор соли AgCl, то соль выделяется в виде кристаллической фазы.

Тот же результат получаем и при добавлении $AgNO_3$. Ниже дается приближенный расчет зависимости растворимости c соли AgCl от концентрации x добавленной соли (KCl или $AgNO_3$). При 25 °C $L_{AgCl} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$, но для наглядности примем $L = 1 \cdot 10^{-10}$. В чистой воде $c = [Ag^+] = [Cl^-]$, откуда $c = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$. Равенство $L = 1 \cdot 10^{-10}$ должно соблюдаться и после добавления соли с одноименным ионом. Ниже даны значения c при разных значениях x:

x	0	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1
c	$1 \cdot 10^{-5}$	$6{,}2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$

Уже при добавлении 0,001 *моль/л* KCl или $AgNO_3$ растворимость AgCl уменьшается в 100 раз. Поэтому в количественном анализе осадки принято промывать не чистой водой, а водой, содержащей некоторое количество осаждающего реагента. Например, осадок AgCl промывают раствором HCl.

Соотношение произведений растворимости определяет равновесие между двумя малорастворимыми солями. Рассмотрим реакцию

$$AgCl_{(т)} + I^- = AgI_{(т)} + Cl^- \qquad \text{(XVIII, 102)}$$

Константа равновесия этой реакции

$$K_c = \frac{[Cl^-]}{[I^-]} = \frac{[Cl^-][Ag^+]}{[I^-][Ag^+]} = \frac{L_{AgCl}}{L_{AgI}}$$

$L_{AgCl} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$; $L_{AgI} = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$. Отсюда $K_c = 1{,}04 \cdot 10^6$. Следовательно согласно уравнению (XVIII, 102) реакция будет идти слева направо уже при концентрации $[I^-]$, в миллион раз меньшей, чем $[Cl^-]$. Таким образом, малорастворимая соль вытесняет из осадка более растворимую.

Для более сложных электролитов произведение растворимости находят так же. Например, для Ag_2S $L = [Ag^+]^2[S^{2-}]$ или $L = (2c)^2 c = 4c^3$. Если в раствор добавлен H_2S и концентрация его диссоциированной части равна x *моль/л*, то $L = (2c)^2(c + x)$. Если $x \gg c$, то $L = 4c^2x$. При добавлении к раствору Ag_2S x *моль/л* ионизированного $AgNO_3$ величина $[Ag^+] = 2c + x$, а $[S^{2-}] = c$, откуда $L = (2c + x)^2 c$ и при $x \gg c$ имеем $L = x^2c$.

Иногда при добавлении одноименных ионов могут образоваться растворимые комплексы, в состав которых входит малорастворимая соль. Подобная «растворимость» не имеет ничего общего с растворимостью, рассматриваемой в этом параграфе и зависящей от концентрации каждого из ионов малорастворимой соли.

Комплексы образуются, например, при добавлении ионов CN^- к AgCN или ионов I^- к HgI_2. При этом происходит образование комплексных ионов $Ag(CN)_2^-$, HgI_3^-, в результате чего концентрация ионов Ag^+, Hg^{2+} в растворе уменьшается, и произведение

$[Ag^+][CN^-]$ или соответственно $[Hg^{2+}][I^-]^2$ оказывается меньше произведения растворимости. Нарушенное равновесие восстанавливается за счет растворения находящейся в осадке малорастворимой соли.

Растворимые комплексные соединения образуются и при введении в раствор неодноименных ионов. Например, растворимость AgI повышается при добавлении $Na_2S_2O_3$, так как в результате образуется комплексный ион:

$$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$$

Измерив методом э. д. с. константу диссоциации этого комплексного иона и зная произведение растворимости AgI, можно рассчитать растворимость AgI в присутствии $Na_2S_2O_3$:

$$k_c = \frac{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}} = 1{,}02 \cdot 10^{-13}$$

$$L_{AgI} = [Ag^+][I^-] = 1{,}5 \cdot 10^{-16}$$

откуда

$$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}[I^-] = [S_2O_3^{2-}]^2 \cdot 1{,}47 \cdot 10^{-3}$$

Но $Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = [I^-]$, так как концентрация свободных ионов серебра очень мала, и концентрация свободных ионов иода равна концентрации ионов серебра, практически полностью связанных в растворимом комплексе. Следовательно, каждая из концентраций $[I^-]$ и $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ равна числу грамм-эквивалентов перешедшей в раствор соли AgI. Эта концентрация обозначается, как и выше, буквой c. На основании выражения (XVIII, 103) имеем

$$c^2 = [S_2O_3^{2-}]^2\, 1{,}47 \cdot 10^{-3} \quad \text{или} \quad c = 3{,}8 \cdot 10^{-2}[S_2O_3^{2-}]$$

что соответствует опытным данным. Эта реакция переведения в раствор соли AgCl используется в фотографии для фиксирования негатива.

Во всех предыдущих примерах допускалось, что коэффициент активности растворенных ионов равен единице, и вместо произведения активностей (XVIII, 99) пользовались произведением растворимости (XVIII, 100). В более концентрированных растворах коэффициент активности уже нельзя принимать равным единице и следует пользоваться произведением активностей.

Добавление посторонней соли к раствору увеличивает ионную силу этого раствора и уменьшает коэффициент активности той соли, которая находилась в растворе до введения посторонней добавки. Уменьшение коэффициента активности приводит к увеличению растворимости, имевшейся в первоначальном растворе соли, поскольку активность кристаллов постоянна.

Величины произведения активностей имеют большое практическое значение, в частности, в химической технологии и в аналитической химии, так как они определяют условия, при которых должно происходить растворение солей или выделение их из растворов. Выпадение осадков возможно лишь после того, как произведение наличных активностей ионов превысит значение L_a.

Произведение активностей наиболее точно можно измерить методом э. д. с. (см. гл. XXII, § 7). Часто также пользуются определением растворимости по электропроводности насыщенных растворов. Однако этот метод применим только к растворам чистой соли.

Если измеренные произведения активностей оказываются очень малыми, их нельзя рассматривать как обычные термодинамические свойства системы. Для CuS, например, $L_a = 10^{-38}$, что соответствует ~ 120 ионам в 1 *мл* раствора. Малые числа частиц имеют только статистическое значение, как средние в течение некоторого интервала времени.

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ.
ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

ГЛАВА XIX

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

§ 1. Электрохимические элементы. Электродвижущая сила

Известно, что при прохождении электрического тока через электролит на поверхности электродов протекают электрохимические реакции, сопровождающиеся поступлением к электроду или уходом от него электронов. В рассмотренных выше примерах протекание электрохимических реакций порождалось внешним источником тока. Однако возможно и обратное явление: электрохимические реакции, протекающие на двух различных поверхностях соприкосновения проводников первого и второго рода, порождают электрический ток (два электрода, опущенные в электролит, являются причиной прохождения тока по соединяющему электроды металлическому проводнику). При этом электрохимические реакции на электродах, вызывающие прохождение тока в проводнике, протекают только при замкнутой цепи (при прохождении тока) и прекращаются при размыкании цепи.

Следует иметь в виду, что между электродом и раствором часто имеется динамическое равновесие, при котором электрохимическая реакция на электродах протекает в обоих направлениях с одинаковой скоростью и без замыкания цепи, не давая макроскопического эффекта. Эти токи обмена могут быть обнаружены с помощью изотопных индикаторов (см. гл. XXIV, § 2, стр. 574).

Электрохимическим (или *гальваническим*) элементом называется устройство (прибор) для получения электрического тока за счет электрохимических реакций. Простейший электрохимический элемент состоит из двух металлических электродов (проводники первого рода), опущенных в электролит (проводник второго рода) и соединенных между собой металлическим контактом. Несколько электрохимических элементов, соединенных последовательно, образуют *электрохимическую цепь элементов* или просто *электрохимическую цепь*. Названию *электрохимический элемент* эквивалентен исторический термин *гальванический элемент* *.

* Возможны такие системы, которые нельзя использовать как химические источники тока, но в которых электрический ток возникает за счет электрохимических реакций с тем же механизмом, что и в обычных элементах. Таковы, например, микроэлементы, возникающие на поверхности металлов и сплавов при коррозии их в электролитах.

Важнейшей количественной характеристикой электрохимического элемента или цепи элементов является *электродвижущая сила* (э. д. с., обозначаемая в дальнейшем через E), которая равна разности потенциалов правильно разомкнутого элемента, т. е. разности потенциалов между концами проводников первого рода из одного и того же материала, присоединенных к конечным электродам элемента (цепи). Знак э. д. с. совпадает со знаком суммарной разности потенциалов цепи или противоположен ему, в зависимости от принятой системы знаков.

Если при прохождении электрического тока в разных направлениях на поверхности электрода протекает одна и та же реакция, но в противоположных направлениях, то такие электроды, а также элемент или цепь, составленные из них, называют *обратимыми*. Электродвижущая сила обратимых элементов является термодинамическим свойством их, т. е. зависит только от температуры, давления, природы веществ, составляющих электроды и растворы элемента, и концентрации этих растворов. Примером обратимого элемента может служить элемент Даниэля — Якоби

$$(-)\ Cu\,|\,Zn\,|\,ZnSO_4,\ aq\,\|\,CuSO_4,\ aq\,|\,Cu\ (+)$$

в котором каждый электрод обратим, так как при изменении направления тока на электродах протекают обратные реакции.

При работе элемента идут следующие «электродные реакции»: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$; $2e + Cu^{2+} \rightarrow Cu$.

При пропускании тока бесконечно малой силы от внешнего источника на электродах протекают реакции $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$; $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$.

Элемент Вольта

$$(-)\ Zn\,|\,H_2SO_4\,|\,Cu\ (+)$$

необратим.

При работе элемента протекают электродные реакции $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$; $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$.

При пропускании тока бесконечно малой силы от внешнего источника электродными реакциями будут $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$; $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$.

Любая гальваническая цепь в целом никогда не находится в равновесии. В необратимом элементе обычно возможно протекание химической реакции и при разомкнутой внешней цепи (реакция $Zn + H_2SO_4$ в элементе Вольта). Но и обратимая (в указанном выше смысле) цепь в целом далека от термодинамического равновесия. Если такую цепь замкнуть на конечное сопротивление и предоставить самой себе, то во внешней цепи возникает электрический ток измеримой силы, т. е. цепь совершает работу, необратимо приближаясь к равновесию. Разомкнутая цепь только временно сохраняется почти неизменной. Например, в разомкнутом элементе Даниэля — Якоби происходит диффузия ионов Cu^{2+} че-

рез раствор к цинковому электроду; при соприкосновении цинкового электрода с ионами меди происходит необратимая (без совершения работы) реакция вытеснения ионов Cu^{2+} из раствора металлическим цинком, т. е. та же реакция, которая служит источником тока при работе элемента.

Электродвижущая сила электрохимического элемента слагается из разностей потенциалов между различными проводниками разомкнутой цепи в местах их соприкосновения (эти разности потенциалов называются также *скачками потенциала*). При соприкосновении проводников первого рода возникает скачок потенциала, называемый *гальвани-потенциалом* (см. стр. 503).

Основные электрохимические явления — это процессы, протекающие на границах различных фаз. Работа электрохимического элемента и его электродвижущая сила — это лишь суммарное проявление совокупности процессов, совершающихся на границах фаз. Поэтому изучению молекулярных процессов на границах фаз, являющихся причиной возникновения на этих границах скачков потенциалов и, следовательно э. д. с., в теоретической электрохимии уделяется основное внимание. Однако отдельные скачки потенциала обычно нельзя измерить; измеряются лишь электродвижущие силы.

§ 2. Скачки потенциала и электродвижущая сила

Из опыта известно, что при соприкосновении двух проводников, химически или физически разных, происходит разноименная электризация этих проводников: на поверхности соприкосновения двух таких проводников наблюдается скачок потенциала, величина которого не зависит ни от формы, ни от размеров проводников и поверхности их соприкосновения, а зависит от химической природы и физического состояния проводников.

Пусть имеется цепь, составленная из проводников A, B, C, ..., ..., M, N (рис. XIX, 1, *а*):

$$\underset{\varphi_1}{A|B} + \underset{\varphi_2}{B|C} + \ldots + \underset{\varphi_{n-1}}{M|N} \qquad (а)$$

Здесь A|B, B|C — разности (скачки) потенциалов на границах соприкасающихся проводников, причем знак A|B показывает разность (скачок) потенциалов проводников A и B, т. е. $A|B = \varphi_1$. Если потенциалы A, B, ..., N обозначить соответственно через ψ_A, ψ_B, ..., ψ_N, то $A|B = \varphi_1 = \psi_B - \psi_A$, $B|C = \varphi_2 = \psi_C - \psi_B$... Очевидно, что сумма скачков потенциалов на всех поверхностях раздела цепи (а) равна разности потенциалов между проводниками A и N, находящимися на концах цепи:

$$E = \sum^{n} \varphi_{n-1} = \psi_N - \psi_A$$

Величина E называется *электродвижущей силой* (э. д. с.) цепи проводников.

Рассмотрим цепь, составленную так, что в начале и конце ее находится один и тот же проводник (рис. XIX, *1*, б). Такая цепь называется *правильно разомкнутой*. О правильно разомкнутой цепи, состоящей из двух проводников, говорить не имеет смысла, ибо э. д. с. ($E = A|B - B|A$) всегда равна нулю *. Если же правильно разомкнутая цепь состоит из трех и более проводников, то по отношению к э. д. с. следует различать цепи, состоящие только из проводников первого рода, и цепи, в которые входят также проводники второго рода.

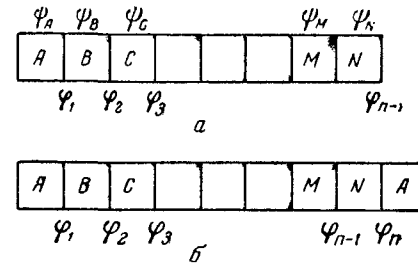


Рис. XIX, 1. Цепи проводников:
а — неправильно разомкнутая; *б* — правильно разомкнутая.

Для проводников первого рода имеем

$$E = A|B + B|C + \ldots + M|N + N|A = 0 \qquad (б)$$

следовательно, для них

$$A|B + B|C + \ldots + M|N = A|N \qquad (в)$$

т. е. э. д. с. цепи, состоящей из проводников только первого рода, равна скачку потенциала между первым и последним проводниками при непосредственном их соприкосновении (закон Вольта). Если цепь правильно разомкнута, то, как уже было сказано, э. д. с. этой цепи равна нулю.

Необходимым условием равенства нулю э. д. с. цепи проводников первого рода является равенство температур всех контактов между различными проводниками. При несоблюдении этого условия возникают термоэлектродвижущие силы, здесь не рассматриваемые.

К правильно разомкнутой цепи проводников, в состав которой входит хотя бы один электролит S, закон Вольта неприменим:

$$E = A|S + S|B + B|A \neq 0 \qquad (г)$$

$$E = A|S_1 + S_1|S_2 + S_2|B + B|A \neq 0 \qquad (д)$$

Очевидно, только цепи проводников, включающие хотя бы один проводник второго рода, являются электрохимическими элементами (или электрохимическими цепями элементов). Примером электрохимического элемента может служить упомянутый уже элемент Даниэля — Якоби

$$(-)\ Cu|Zn + Zn|ZnSO_4,\ aq + ZnSO_4,\ aq \parallel CuSO_4,\ aq + CuSO_4,\ aq|Cu\ (+)$$

* Понятно, что $A|B = -B|A$, так как $|B|A| = \psi_A - \psi_B = -(\psi_B - \psi_A)$.

или, короче:

$$(-)\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{Zn}\,|\,\mathrm{ZnSO_4}\,\|\,\mathrm{CuSO_4}\,|\,\mathrm{Cu}\,(+)$$

(одинаковыми концами цепи служат клеммы элемента)*.

Отметим еще одно важное обстоятельство. Когда электрохимический элемент присоединяют к приборам и таким образом замыкают проводами из меди или другого металла М, его цепь может быть представлена так:

$$E = \mathrm{M}\,|\,\mathrm{A} + \mathrm{A}\,|\,\mathrm{S_к} + \ldots \mathrm{S_e}\,|\,\mathrm{B} + \mathrm{B}\,|\,\mathrm{M} \qquad (е)$$

но

$$\mathrm{M}\,|\,\mathrm{A} + \mathrm{B}\,|\,\mathrm{M} = -(\mathrm{A}\,|\,\mathrm{M} + \mathrm{M}\,|\,\mathrm{B}) = -\mathrm{A}\,|\,\mathrm{B} = \mathrm{B}\,|\,\mathrm{A} \qquad (ж)$$

откуда видно, что материал соединительных проводов не влияет на величину э. д. с.

§ 3. Знаки э. д. с. элементов. Сложение э. д. с. элементов электрохимической цепи

Электродвижущая сила одного электрохимического элемента является величиной положительной, так как она соответствует всегда определенному самопроизвольно протекающему процессу, дающему положительную работу. Обратному процессу, который не может протекать самостоятельно, отвечала бы отрицательная э. д. с. При составлении цепи электрохимических элементов процесс в одном из элементов можно направить так, чтобы он сопровождался затратой работы извне (несамопроизвольный процесс), используя для этого работу другого элемента цепи, в котором идет самопроизвольный процесс. Очевидно, суммарная э. д. с. любой электрохимической цепи равна разности электродвижущих сил отдельных элементов, т. е. алгебраической сумме положительных и отрицательных величин. Поэтому очень важно при записи схемы электрохимической цепи и подсчете величины э. д. с., соответствующей этой цепи, учитывать знаки э. д. с., пользуясь принятыми правилами.

Электродвижущая сила электрохимической цепи считается положительной, если катионы при работе цепи проходят в растворе от электрода, записанного в схеме цепи слева, по направлению к электроду, записанному справа, и в этом же направлении движутся во внешней цепи электроны. При этом правый электрод заряжен положительно относительно левого. Если схема цепи записана так, что движение катионов в электролите и электронов во внешней цепи происходит справа налево, то э. д. с. такой цепи отрицательна. Выполняя это условие, можно легко найти суммарную э. д. с. цепи из нескольких элементов.

* В записях этого типа формула соли относится к раствору или расплаву ее. Часто используемый символ aq указывает на водный раствор, например $\mathrm{CuSO_4 \cdot aq}$ — водный раствор сульфата меди.

Запишем схему элемента Даниэля — Якоби следующим образом:

$$(-)\ Cu\ |Zn\ |\ ZnSO_4,\ aq\ \|\ CuSO_4,\ aq\ |\ Cu\ (+) \qquad (I)$$

Очевидно, в этом случае э. д. с. положительна; она равна 1,087 *в*. Если схема написана так:

$$(+)\ Cu\ |\ CuSO_4,\ aq\ \|\ ZnSO_4,\ aq\ |\ Zn\ |\ Cu\ (-)$$

то $E = -1{,}087$ *в* *.

В дальнейшем для простоты условимся не включать в схему цепи металлические контакты, которые нужны для того, чтобы цепь была правильно разомкнута, хотя э. д. с. цепи всегда включает гальвани-потенциалы этих контактов (см. гл. XX, § 5, где дается система измерения электродных потенциалов).

Э. д. с. элемента

$$(-)\ Zn\ |\ ZnSO_4,\ aq\ \|\ KCl,\ aq,\ AgCl(т)\ |\ Ag\ (+) \qquad (II)$$

в котором протекает реакция $0{,}5\ Zn + AgCl\,(т) = 0{,}5\ Zn^{2+} + Ag\,(т) + Cl^-$, равна 0,985 *в*.

Соединив элементы I и II последовательно, не нарушая порядка написания их

$$(-)\ Zn\ |\ ZnSO_4,\ aq\ \|\ CuSO_4,\ aq\ |\ Cu\ (+)\ (-)\ Zn\ |\ ZnSO_4,\ aq\ \|\ AgCl\ (т),\ KCl,\ aq\ |\ Ag\ (+) \qquad (I + II)$$

получим э. д. с., равную $E_{II} + E_I = 0{,}985 + 1{,}087 = 2{,}072$ *в*. Соединим элементы I и II последовательно, так чтобы в контакте находились два цинковых электрода, т. е. напишем схему элемента II в обратном направлении:

$$(-)\ [(+)\ Ag\ |\ AgCl\ (т),\ KCl,\ aq\ \|\ ZnSO_4,\ aq\ |\ Zn\ (-)\ (-)\ Zn\ |\ ZnSO_4,\ aq\ \|\ CuSO_4,\ aq\ |\ Cu\ (+)]\ (+)$$

Для такой цепи $E = -E_{II} + E_I = -0{,}985 + 1{,}087 = 0{,}102$ *в*.

§ 4. Измерение э. д. с.

Для измерения равновесной (обратимой) величины электродвижущей силы электрохимического элемента необходимо, чтобы процесс совершался бесконечно медленно, т. е. чтобы элемент работал при бесконечно малой силе тока. Это условие выполняется в компенсационном методе, который основан на том, что элемент включается последовательно против внешней разности потенциалов и

* Знак минус у величины E — чисто формальная характеристика; отрицательная э. д. с. ничем качественно не отличается от положительной. Знаки «плюс» и «минус» указывают лишь на направление тока.

Используя разные знаки э. д. с., можно легко подсчитать э. д. с. комбинированной цепи как алгебраическую сумму.

последняя подбирается так, чтобы ток в цепи отсутствовал. Тогда внешняя разность потенциалов равна э. д. с. элемента или цепи.

Пользуясь компенсационным методом, можно непосредственно измерить значение э. д. с.

На рис. XIX, 2 изображена схема расположения приборов при абсолютном измерении величины э. д. с. по методу Поггендорфа (1841). В контур цепи ABC включены источник постоянного тока A (например, аккумулятор), переменное сопротивление R_1 и кулометр V.

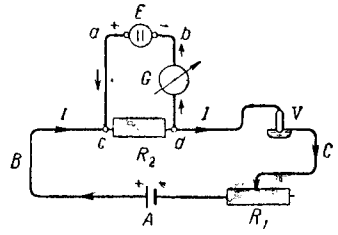


Рис. XIX, 2. Схема измерения э. д. с. элемента методом Поггендорфа.

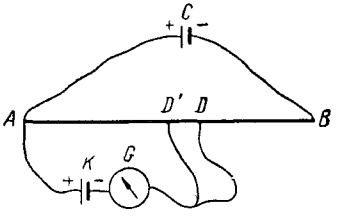


Рис. XIX, 3. Схема измерения э. д. с. элемента методом Дюбуа — Реймонда и Кларка.

К точкам c и d контура параллельно подключен элемент E, э. д. с. которого необходимо измерить, и последовательно с этим элементом — гальванометр G. По контуру ABC протекает ток, сила которого I регулируется изменением сопротивления R_1 и измеряется кулометром V.

По контуру $cEGd$ протекает в одном направлении ток от элемента E, а в другом — ток от аккумулятора A. Изменяя сопротивление R_1, можно менять силу тока I и разность потенциалов между точками c и d, которая определяется по закону Ома: $E = IR_2$. Когда эта разность станет равной э. д. с. элемента, ток в цепи $cEGd$ будет отсутствовать (на участке $caEbGd$ токи от E и от A противоположно направлены, и стрелка гальванометра G не отклоняется).

Измерив соответствующую нулевому положению стрелки силу тока I_1, в цепи $ABVC$, можно найти разность потенциалов $E_1 = I_1R_2$, между точками c и d, которая равна и противоположна по знаку э. д. с. элемента E, так как последний разомкнут при отсутствии тока в гальванометре.

Точное определение э. д. с. элемента по методу Поггендорфа — довольно сложная операция, поэтому в лабораторной практике предпочитают сравнивать э. д. с. изучаемого элемента с э. д. с. так называемых стандартных (нормальных) элементов, которая тщательно измерена при разных температурах. Для относительного измерения э. д. с. элемента используют сравнительный метод. Этот метод также является компенсационным. Схема установки для из-

мерения э. д. с. сравнительным методом показана на рис. XIX, 3. AB — реохорд, т. е. однородная по длине проволока со значительным сопротивлением; проволока может быть натянута на линейку со шкалой или намотана на барабан, число оборотов которого отсчитывают по особой шкале. Концы реохорда соединены с источником постоянного тока (аккумулятором) C, э. д. с. которого равна E. Скользящий контакт на реохорде соединен с одним из концов реохорда A через гальванометр G и изучаемый элемент K с неизвестной э. д. с. элемента E. Как аккумулятор C, так и элемент K присоединены к левому концу реохорда одноименными полюсами. Смещая скользящий контакт (положение точки D на реохорде AB), ищут такое положение, при котором стрелка гальванометра стоит на нуле (т. е. тока в контуре $AKGD$ нет). Тогда разности потенциалов между точками A и D, создаваемые двумя противоположно направленными источниками тока C и K, одинаковы и равны э. д. с. элемента E. Эта величина составляет часть э. д. с. E_1 аккумулятора, пропорциональную отношению AD/AB:

$$E = \frac{AD}{AB} E_1 \qquad \text{(а)}$$

Если теперь вместо изучаемого элемента K включить нормальный элемент с известной э. д.с., равной E_0, то положение контакта, соответствующее отсутствию тока в гальванометре, изменится, он переместится из точки D в точку D'. Теперь

$$E_0 = \frac{AD'}{AB} E_1 \qquad \text{(б)}$$

Исходя из выражений (а) и (б), находим

$$E = E_0 \frac{AD}{AD'} \qquad \text{(в)}$$

Для определения э. д. с. элемента по этому методу не нужно измерять силу тока и сопротивление, а также знать э. д. с. источника тока C. Нужно лишь иметь нормальный элемент и такой реохорд AB, сопротивление любого отрезка которого было бы строго пропорционально длине этого отрезка.

Современная электроизмерительная аппаратура позволяет измерять э. д. с. с большой точностью. Реохорд заменяется сериями из десяти катушек сопротивления, составляющих «декады», которые включаются последовательно для компенсации измеряемой э. д. с., при этом в рабочей цепи аккумулятора падение напряжения не изменяется. Чувствительный зеркальный гальванометр используется как нуль-инструмент. Принцип компенсационного измерения э. д. с. и сравнения измеряемой э. д. с. со стандартной сохраняется.

§ 5. Нормальные элементы

Основным нормальным элементом является так называемый *насыщенный элемент Вестона.*

На электродах элемента Вестона протекают следующие электродные реакции:

на левом электроде

$$Cd + SO_4^{2-}, aq + \frac{8}{3} H_2O\ (ж) = CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O\ (т) + 2e$$

на правом электроде

$$Hg_2SO_4 + 2\bar{e} = 2Hg\ (ж) + SO_4^{2-},\ aq$$

В правой половине элемента (рис. XIX, 4) над ртутным электродом находится паста из твердой соли Hg_2SO_4 в насыщенном растворе $CdSO_4$. В левой половине помещен электрод, состоящий из 12,5%-ной амальгамы кадмия. Весь электролит является насыщенным раствором $CdSO_4$, находящимся в равновесии с кристаллогидратом $CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$. Кристаллы этой соли заполняют большую часть сосуда и обеспечивают насыщение раствора при изменении температуры. Токоподводы — платиновые. В элементе Вестона протекает следующая реакция:

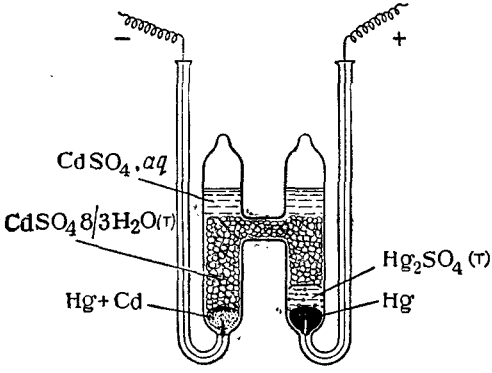


Рис. XIX, 4. Нормальный элемент Вестона.

$$Cd + Hg_2SO_4\ (т) + \frac{8}{3} H_2O =$$

$$= 2Hg\ (ж) + CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O\ (т)$$

Электродвижущая сила элемента Вестона определена путем тщательных измерений при различных температурах. Э. д. с. (в вольтах) такого элемента, приготовленного в соответствии с разработанными правилами, выражается уравнением

$$E_t = 1{,}017964 - 0{,}0406 \cdot 10^{-3}\,(t - 20) - 9{,}5 \cdot 10^{-7}\,(t - 20)^2 + 10^{-8}\,(t - 20)^3$$

$$E_{20\,^\circ C} = 1{,}0180\ в$$

где t — температура, °С.

Это уравнение справедливо в интервале температур от 0 до 40 °С. Температурный коэффициент мал и равен в среднем —0,0045 *в/град.*

Э. д. с. элементов Вестона, приготовленных в разных местах в соответствии с международными правилами, отличаются от указанного значения не больше чем на 0,04 1 *в.*

В качестве нормального используют также *ненасыщенный элемент Вестона*, отличающийся от насыщенного тем, что не содержит твердого сульфата кадмия. Раствор $CdSO_4$ в этом элементе при 4 °С насыщен твердой солью, а при более высоких температурах — не насыщен. При тщательной герметизации концентрация раствора сохраняется постоянной. Э. д. с. этого ненасыщенного элемента Вестона равна 1,0186 *в*, температурный коэффициент еще меньше, чем для основного элемента Вестона, так что указанная величина э. д. с. при комнатных температурах практически постоянна.

В качестве нормального раньше применяли также элемент Кларка

$$(-)\ Zn\ |\ ZnSO_4 + Hg_2SO_4\ (т)\ |\ Hg\ |\ Pt\ (+)$$

§ 6. Термодинамика электрохимических элементов

Электрическая энергия, вырабатываемая элементом (или цепью элементов), работающим обратимо, равна полезной работе A' суммарного процесса, протекающего в элементе, который мы рассматриваем как термодинамическую систему. Полезная работа A' обратимого процесса максимальна и равна убыли изобарного потенциала системы $-\Delta G$. Это изменение изобарного потенциала вызвано совокупностью электрохимических реакций на электродах, т. е. суммарной химической реакцией или другими физико-химическими процессами (растворение, выравнивание концентраций, фазовое превращение и др.), протекающими обратимо. В том случае, когда процесс является обратимым, можно, заставляя элемент работать при почти полной компенсации его э. д. с. внешней разностью потенциалов, т. е. заставляя его находиться бесконечно близко к равновесию (этому процессу и соответствует измеренная величина E), вычислить изменение изобарного потенциала системы ΔG через измеренную э. д. с. *.

При такой компенсации э. д. с. элемента с помощью э. д. с. источника тока суммарная величина ΔG (и E) равна нулю (равновесие):

$$\Delta G = \Delta G_{эл} + \Delta G_{ист.\ тока} = 0$$

Для n *г-экв* каждого из участников процесса

$$\Delta G_{эл} = -\Delta G_{ист.\ тока} = -nFE \qquad (XIX, 1)$$

Производная $\Delta G_{эл}$ (дальше обозначается кратко ΔG) по температуре

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{эл}}{\partial T}\right)_p = -nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \qquad (XIX, 2)$$

* Здесь используется тот же абстрактный предельный случай, что и для любого обратимого термодинамического процесса, т. е. бесконечно медленного. Работа такого процесса максимальна.

Таким образом, измерив э. д. с. элемента и ее температурный коэффициент, можно легко найти величины ΔG и ΔS для суммарного процесса, протекающего в электрохимическом элементе. Этот процесс является самопроизвольным, следовательно $\Delta G < 0$.

Важную термодинамическую характеристику этого процесса — изменение энтальпии — вычисляют по уравнению Гиббса — Гельмгольца [см. т. I, стр. 114, уравнения (IV, 18а) и (IV, 19а)].

$$\Delta G = \Delta H + T\frac{\partial}{\partial T}(\Delta G)_p$$

$$\Delta H = \Delta G - T\frac{\partial}{\partial T}(\Delta G)_p = -nFE + TnF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

Пример. В электрохимическом элементе

$$(-)\,\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl}\,(\text{т}) + \mathrm{HCl},\ \mathrm{aq}\,|\,\mathrm{Cl_2},\ \mathrm{Pt}\,(+)$$

протекают следующие электрохимические реакции:

$$\mathrm{Ag}\,(\text{т}) + \mathrm{Cl^-} = \mathrm{AgCl}\,(\text{т}) + e$$

$$\frac{1}{2}\,\mathrm{Cl_2} + e = \mathrm{Cl^-}$$

Суммируя эти электрохимические реакции, получим химическую реакцию образования кристаллического AgCl из серебра и газообразного хлора:

$$\mathrm{Ag}\,(\text{т}) + \frac{1}{2}\,\mathrm{Cl_2} = \mathrm{AgCl}\,(\text{т})$$

Э. д. с. указанного элемента при 25 °C равна 1,132 *в*, температурный коэффициент $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -0{,}000477$ *в/град*. Подставив эти величины в вышеприведенные формулы, получим для указанной реакции ($n = z = 1$)

$$\Delta G = -zFE = -1 \cdot 23\,062 \cdot 1{,}132 = -26\,100 \text{ кал}$$

$$\Delta S = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -1 \cdot 23\,062 \cdot 0{,}000477 = -11{,}0 \text{ кал/град}$$

$$T\,\Delta S = -298 \cdot 11{,}0 = -3280 \text{ кал}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\,\Delta S = -26\,100 - 3280 = -29\,380 \text{ кал}$$

Из полученных выше величин изменения термодинамических функций можно непосредственно получить величины теплот образования AgCl для двух крайних случаев (оба при $P = \text{const}$):

1. Обратимый процесс, протекающий в электрохимическом элементе при бесконечно малой силе тока (бесконечно медленный процесс):

$$Q_{\text{обр}} = T\,\Delta S = -3280 \text{ кал}$$

2. Предельно-необратимый процесс, протекающий при постоянном давлении и полном отсутствии полезной работы A' (непо-

средственное взаимодействие серебра и хлора):

$$Q_{\text{необр}} = \Delta H = -29380 \text{ кал}$$

Величина $Q_{\text{обр}}$ равна теплоте, выделяемой работающим электрохимическим элементом. Если элемент поместить в калориметр, то в принципе можно измерить величину $Q_{\text{обр}}$ как поглощенную теплоту. Но величина эта будет не совсем точной, так как нельзя соблюсти условие бесконечной медленности процесса. Однако, зная э. д. с., при разных температурах, нетрудно вычислить $Q_{\text{обр}} = T\Delta S$, как показано выше на примере. Величина $Q_{\text{необр}}$ — это стандартная (табличная) теплота образования AgCl, ее можно непосредственно или с помощью закона Гесса найти по результатам калориметрических измерений.

Результаты определения величины $Q_{\text{необр}} = \Delta H$ электрохимическим и калориметрическим способами, естественно, совпадают, если измерения достаточно надежны.

Для характеристики отдельных типов электрохимических элементов следует подробнее рассмотреть термодинамические свойства элементов. Свяжем э. д. с. элемента с изобарным потенциалом и константой равновесия реакции, протекающей в элементе, аналогично тому, как мы это уже сделали для электродных процессов. Пусть в действующем электрохимическом элементе протекает химическая реакция, изобарный потенциал которой связан с константой равновесия уравнением [см. т. I, стр. 255, уравнение (VIII, 19), стр. 269, уравнение (VIII, 36)]:

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \sum_i \nu_i \ln a_i \qquad \text{(XIX, 3)}$$

Очевидно

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_a - \frac{RT}{zF} \sum \nu_i \ln a_i \qquad \text{(XIX, 4)}$$

Первый член правой части уравнения (XIX, 3) при заданных p и T — величина постоянная; его можно обозначить через E_0. Это стандартная э. д. с. элемента, т. е. э. д. с. при всех $a_i = 1$, а для газовых электродов — и при всех $p_i = 1$. Очевидно, что $E = 0$, когда активности и давления всех участников реакции таковы, что имеется химическое равновесие реакции, для которой константа равновесия равна K_a.

Уравнение дает возможность вычислить величины ΔG и K_a по экспериментальным значениям E и, наоборот, рассчитывать E, зная термодинамические характеристики химической реакции. Примеры использования уравнения (XIX, 4) будут рассмотрены при описании электрохимических элементов различных типов. В суммарной реакции образования хлористого серебра в электрохимическом элементе участвуют только твердые вещества и газообразный хлор. Термодинамическое состояние их однозначно

определяется давлением и температурой. Очень часто в суммарной реакции участвуют растворенные тела (например, в элементе Даниэля — Якоби). Изобарный потенциал реакции в таких случаях зависит не только от p и T, но и от активностей растворенных веществ, т. е. от концентрации раствора, и величины E, найденные экспериментально, можно использовать для вычисления активностей растворенных веществ (см. гл. XXII, § 1).

Таким образом, измерение э. д. с. электрохимических элементов и цепей является простым и точным методом вычисления термодинамических характеристик химических реакций и некоторых важных физико-химических процессов в растворах. Этим методом можно пользоваться, безусловно, только в тех случаях, когда интересующий исследователя процесс можно осуществить обратимо в электрохимическом элементе, разбив этот процесс на два, протекающие обратимо на двух электродах.

ГЛАВА XX

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НА ФАЗОВЫХ ГРАНИЦАХ

§ 1. Возникновение скачков потенциала на границах фаз

При соприкосновении проводника первого рода с электролитом на границе электрод — раствор возникает *двойной электрический слой*. В качестве примера рассмотрим медный электрод, погруженный в раствор $CuSO_4$. Химический потенциал ионов меди в металле при данной температуре можно считать постоянным, тогда как химический потенциал ионов меди в растворе зависит от концентрации соли. Таким образом, в общем случае эти химические потенциалы неодинаковы. Пусть концентрация $CuSO_4$ такова, что химический потенциал ионов меди в растворе больше химического потенциала этих ионов в металле. Тогда при погружении металла в раствор часть ионов Cu^{2+} из раствора дегидратируется и перейдет на металл, создав на нем положительный заряд. Этот заряд будет препятствовать дальнейшему переходу ионов Cu^{2+} из раствора на металл и приведет к образованию вблизи электрода слоя притянутых к нему анионов SO_4^{2-} (рис. XX, 1, *а*). Установится так называемое *электрохимическое равновесие*, при котором химические потенциалы ионов в металле и в растворе будут отличаться на величину разности потенциалов образующегося при этом двойного электрического слоя:

$$2F\varphi = \mu_{Cu^{2+},\ раствор} - \mu_{Cu^{2+},\ металл} \qquad (XX, 1)$$

где $\mu_{Cu^{2+},\ раствор}$ и $\mu_{Cu^{2+},\ металл}$ — химические потенциалы ионов меди соответственно в растворе и металле.

Разность электрических потенциалов (для ионов Cu^{2+}) и разность химических потенциалов скомпенсированы (при электрохимическом равновесии).

Пусть концентрация $CuSO_4$ настолько мала, что химический потенциал ионов меди в растворе меньше, чем химический потенциал этих ионов в металле. В этом случае при погружении металла в раствор будет наблюдаться обратный процесс перехода ионов меди из электрически нейтральной кристаллической решетки металла в раствор и электрод окажется заряженным отрицательно. Этот заряд будет препятствовать дальнейшему переходу ионов

Cu^{2+} в раствор, в результате чего установится новое электрохимическое равновесие. Строение двойного электрического слоя в этом случае схематически показано на рис. XX, 1, *б*.

Очевидно, можно выбрать такую концентрацию электролита (c_0), при которой химические потенциалы ионов в металле и растворе одинаковы. Растворы такой концентрации получили название *нулевых растворов*. При погружении металла в его нулевой

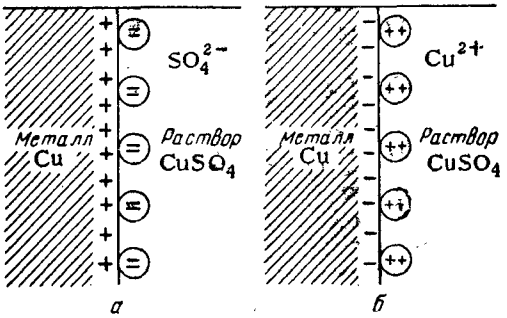


Рис. XX. 1. Схема двойного электрического слоя (плоская модель): $а - \mu_{Cu^{2+}}$, раств. $> \mu_{Cu^{2+}}$, мет; $б - \mu_{Cu^{2+}}$, раств. $< \mu_{Cu^{2+}}$, мет.

раствор на поверхности электрода не возникает двойного электрического слоя, однако, как будет показано ниже, и в этом случае разность потенциалов между металлом и раствором не равна нулю.

Согласно Нернсту, единственным источником э. д. с. электрохимического элемента является двойной электрический слой на поверхности электродов. Таким образом, по Нернсту

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 \qquad \text{(XX, 1а)}$$

где φ_1 и φ_2 — скачки потенциала в ионных двойных слоях.

Потенциал металла в нулевом растворе Нернст определяет как абсолютный нуль потенциалов.

В работах А. Н. Фрумкина было показано, что представления Нернста являются неверными. В самом деле, на основании экспериментальных данных было установлено, что э. д. с. электрохимического элемента, составленного из двух различных электродов, погруженных в свои нулевые растворы, весьма значительно отличается от нуля. Например, разность потенциалов между Pt и Cd в их нулевых растворах достигает 1,01 *в*. Следовательно, потенциал электрода в нулевом растворе, получивший название *потенциала нулевого заряда*, нельзя рассматривать как абсолютный нуль потенциалов.

Для дальнейшего изложения важно различать два типа разностей потенциалов в системе, состоящей из нескольких фаз с поверхностями раздела между ними. Это могут быть проводники первого и второго рода, диэлектрики, вакуум.

Разность электрических потенциалов между двумя точками, находящимися в двух разных фазах, называется *гальвани-потенциалом*. Это могут быть разности потенциалов на поверхности соприкосновения металла с другим металлом или с диэлектриком.

Вольта-потенциалом (или контактным потенциалом) называется разность потенциалов между двумя точками в вакууме (или в диэлектрике), находящимися вблизи поверхностей двух металлов (на расстоянии порядка $10^{-5} \div 10^{-4}$ *см* от поверхности каждого металла). Поскольку обе точки находятся в одной фазе, вольта-потенциал может быть измерен (см. ниже).

Что же касается разностей потенциалов между двумя точками, расположенными в различных фазах, т. е. гальвани-потенциалов, то измерить их невозможно, так как электрические заряды дискретны и всегда связаны с веществом (ионы, электроны). При переходе заряженной частицы из одной фазы в другую кроме электрической работы всегда совершается работа, соответствующая разности химических потенциалов частицы в двух фазах. Лишь в том случае, если точки лежат в пределах фазы постоянного состава, между ними можно измерить разность электрических потенциалов, так как разность химических потенциалов равна нулю *.

Чтобы понять природу разности потенциалов, измеряемой между двумя электродами, погруженными в свои нулевые растворы, рассмотрим сначала процессы, происходящие между пластинками из двух различных металлов (например, меди и цинка), разделенными вакуумом. Электроны в металле обладают кинетической энергией при любых температурах (даже при абсолютном нуле). Поэтому электронный газ выходит за пределы кристаллической решетки металла и создает над ней некоторое давление. При этом возникает сила электрического притяжения, уравновешивающая стремление электронного газа расширяться в вакууме. Иначе говоря, на поверхности металла возникает двойной электрический слой и, следовательно, скачок потенциала. Величина этого скачка зависит от природы металла и наличия или отсутствия на его поверхности адсорбированных молекул или атомов посторонних веществ. Скачок потенциала изменяется с изменением энергии

* Если состав равновесной фазы непрерывно и закономерно изменяется от точки к точке (например, столб газовой смеси в поле гравитационного притяжения), то и химические потенциалы компонентов фазы испытывают соответствующие непрерывные изменения, которые могут быть учтены [см. т. I, уравнение (V, 14б), стр. 164]. В пределах такой фазы также можно определить разности электрических потенциалов.

(работы) выхода электрона из металла, однако эти величины не равны между собой.

Различие это связано с тем, что, в отличие от воображаемого заряда, на электрон, удаляющийся от металла, действуют силы квантовой природы (так называемые силы электрического зеркального изображения), а также с тем, что электрон в металле (в отличие от воображаемого заряда) обладает нулевой кинетической энергией.

В точках *а* и *в* (рис. XX, 2) в непосредственной близости от поверхностей двух металлов *1* и *2* (например, цинка и меди) устанавливаются определенные, но различные электрические потенциалы ($_1\varphi_0$ и $_2\varphi_0$). Вследствие этого при сближении цинка и меди начнется переход электронов с поверхности цинка на поверхность меди и прекратится, когда разность потенциалов между точками в вакууме, находящимися у поверхности цинка и меди, уравновесится разностью работ выхода электронов из двух металлов в вакуум. Соприкосновение металлов может лишь ускорить переход электронов, но никак не изменить возникшую разность потенциалов, так как в противном случае получился бы вечный двигатель.

При наличии электростатического равновесия мысленно проведем электрический заряд по замкнутому контуру по направлению, указанному на рис. XX, 2 стрелкой. Возвращаясь в исходную точку, мы должны получить значение потенциала в этой точке. Поэтому

$$_1V_2 = {}_1\varphi_2 - {}_1\varphi_0 + {}_2\varphi_0 \qquad \text{(XX,2)}$$

Проведем опыт, при помощи которого можно измерить величину вольта-потенциала. Пусть пластинки из двух различных металлов, находящиеся в атмосфере инертного газа, присоединены проводами к вольтметру, обладающему очень большим сопротивлением (ламповый вольтметр или электрометр).

В пространстве между металлами, как указывалось выше, возникает электрическое поле, величина которого определяется вольта-потенциалом двух металлов. Если ионизировать газ между металлами, например при помощи радиоактивного излучения, то ионы газа под действием поля придут в движение и будут разряжаться на пластинках, сообщая им заряд до тех пор, пока не будет компенсирована исходная разность потенциалов, т. е. вольта-потенциал. При этом вольтметр покажет разность потенциалов, равную по величине и противоположную по знаку вольта-потенциалу.

Таким образом, э. д. с. цепи, состоящей из двух различных металлов, разделенных ионизированным газом, равна их вольта-потенциалу $_1V_2$.

Аналогичный результат получается при рассмотрении э. д. с. цепи, состоящей из двух различных металлов, погруженных в со-

ответствующие нулевые растворы (рис. XX, 3). Пусть проводники, присоединенные к вольтметру, изготовлены из металла *1* или *2*. В замкнутой через вольтметр цепи имеются контакты вода — *2*, *2*—*1* и *1* — вода (рис. XX, 3).

Ионные двойные слои на границе металл — раствор отсутствуют, так как взяты нулевые растворы. Диффузионный потенциал на границе двух жидкостей элиминирован благодаря применению

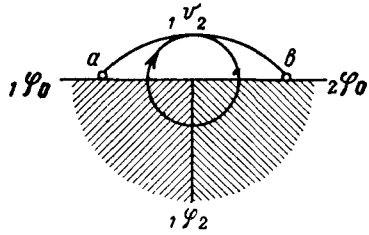


Рис. XX, 2. Скачок потенциала на границах металл — металл и металл — вакуум.

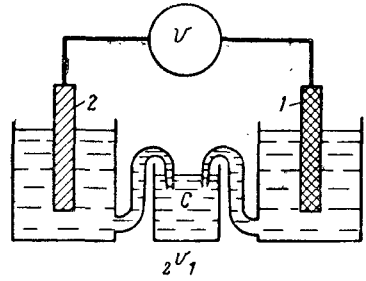


Рис. XX, 3. Схема элемента из двух металлов (*1* и *2*) в нулевых растворах.

солевого мостика с насыщенным раствором хлористого калия в промежуточном стакане *C* (см. гл. XXI, стр. 536). В этом случае также измеряется вольта-потенциал, но уже не в вакууме, а в воде (рассматриваемой как диэлектрик). Таким образом

$$_1V_2 = {}_1\varphi_2 - {}_1\varphi_{\text{вода}} + {}_2\varphi_{\text{вода}} \qquad \text{(XX, 2a)}$$

Очевидно, что $_1\varphi_0 \neq {}_1\varphi_{\text{вода}}$ из-за адсорбции диполей воды и влияния адсорбции на электронный двойной слой на поверхности металла. Если предположить, что адсорбция молекул воды на различных металлах приводит к одинаковому (в первом приближении) изменению скачков потенциала на этих металлах, то их гальвани-потенциалы в жидком диэлектрике $_1\varphi_{\text{вода}}$ и $_2\varphi_{\text{вода}}$ отличаются на одну и ту же величину от гальвани-потенциалов $_1\varphi_0$ и $_2\varphi_0$ в вакууме. Тогда

$$_1\varphi_0 - {}_2\varphi_0 \approx {}_1\varphi_{\text{вода}} - {}_2\varphi_{\text{вода}} \qquad \text{(XX, 3)}$$

и, следовательно, измеряемая разность потенциалов $_1V_2$ между двумя различными металлами в нулевых растворах, т. е. разность между потенциалами их нулевого заряда, приблизительно равна по уравнениям (XX, 2) и (XX, 3) контактной разности потенциалов этих двух металлов в вакууме (вольта-потенциалу между ними). Этот вывод, впервые сделанный А. Н. Фрумкиным, был подтвержден экспериментально. Так, вольта-потенциал между двумя металлами в вакууме равен для жидких висмута и таллия —0,36 *в*, а разность потенциалов нулевого заряда этих металлов

равна —0,35 *в*. Соответствующие величины для жидких олова и таллия равны —0,46 и 0,42 *в*.

Если металлы погружены не в нулевые растворы, то на границах электродов с раствором возникают, кроме того, ионные двойные электрические слои. Таким образом, измеряемая э. д. с. гальванического элемента с двумя электродами и без диффузионных потенциалов между жидкими растворами складывается из контактного (вольта) потенциала металлов в воде как изоляторе и разностей потенциалов в ионных двойных слоях φ_1 и φ_2, возникающих в результате обмена ионами между металлами и раствором:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 + {}_1V_2 \qquad (XX,4)$$

При этом ионные двойные слои на электродах всегда таковы, что э. д. с электрохимического элемента соответствует суммарному процессу в этом элементе. Например, адсорбция полярных молекул на электродах изменяет контактный потенциал между электродами ${}_1V_2$, но при этом изменяются и потенциалы ионного слоя на электродах φ_1 и φ_2, так что э. д. с. остается той же, что и в отсутствие адсорбции молекул на электродах.

При изучении термодинамики электрохимических процессов достаточно знать, что изменение энергии электрохимического элемента полностью определяется химическими реакциями на электродах. Однако при изучении кинетических закономерностей необходимо также знать механизм электродных процессов. Изменения в строении двойного электрического слоя на электродах, которые не сказываются на равновесных значениях электродных потенциалов, влияют на скорости электрохимических реакций. Поэтому при изучении кинетики электродных процессов очень важно знать потенциалы нулевого заряда, а также молекулярное строение границы электрод — раствор.

§ 2. Строение границы электрод — раствор

Как уже отмечалось, на границе между проводником первого рода и электролитом возникает двойной электрический слой. Однако рассмотренный выше (см. рис. XX, 1) двойной слой, который на плоском электроде образует плоский конденсатор, является лишь упрощенной моделью. Такая модель была впервые предложена Гельмгольцем в 1879 г. Более поздние исследования показали, что ионы двойного электрического слоя принимают участие в тепловом движении, которое, в зависимости от условий, в большей или меньшей степени размыкает ионную обкладку двойного слоя. Таким образом, модель Гельмгольца соответствовала бы действительности, если бы температура системы была равна абсолютному нулю, т. е. если бы не было теплового движения. В реальных

же условиях при повышении температуры часть ионов уходит с поверхности электрода в так называемую диффузную часть двойного слоя, а другая часть остается на поверхности электрода (рис. XX, 4). Область между диффузной частью двойного слоя и поверхностью металла называется *плотной частью двойного электрического слоя*, или *слоем Гельмгольца*. На рис. XX, 4 пунктиром

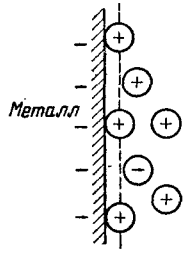


Рис. XX, 4. Распределение катионов в двойном электрическом слое.

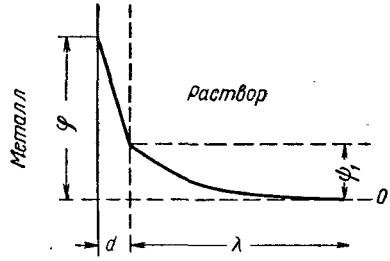


Рис. XX, 5. Распределение потенциала в двойном электрическом слое.

выделен слой Гельмгольца. Распределение потенциала в двойном электрическом слое при отсутствии специфической (т. е. неэлектростатической) адсорбции схематически показано на рис. XX, 5.

Поскольку внутри плотной части двойного слоя нет электрических зарядов, изменение потенциала с увеличением расстояния от электрода здесь линейное (см. рис. XX, 5, область d). В то же время в диффузной части двойного слоя (область λ), как показывает расчет, потенциал изменяется по экспоненциальному закону. Суммарный потенциал $_{\text{Ме}}\varphi_{\text{раств}}$ можно представить в виде двух слагаемых: ψ_1 — потенциала диффузной части двойного слоя и $_{\text{Ме}}\varphi_{\text{раств}} - \psi_1$ — потенциала плотной части электрического слоя. Толщина плотной части двойного электрического слоя (d) приблизительно равна радиусу ионов, составляющих слой, в то время как толщина диффузной части двойного слоя (λ), который аналогичен ионной атмосфере, определяется при данной температуре зарядом и концентрацией ионов, входящих в диффузную часть двойного слоя. Так, толщина диффузной части двойного слоя в очень

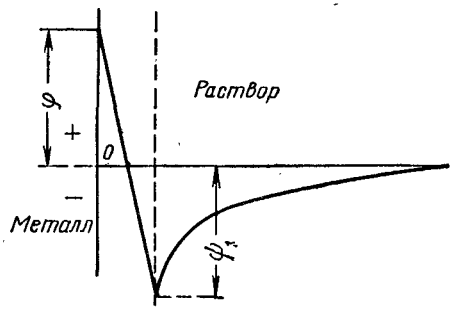


Рис. XX, 6. Распределение потенциала при перезарядке поверхности вследствие сильной специфической адсорбции анионов.

разбавленных растворах достигает нескольких тысяч ангстрем, а в концентрированных растворах уменьшается до десятков и даже до единиц ангстрем, причем строение двойного электрического слоя в этом случае приближается к модели Гельмгольца.

При наличии сильной специфической адсорбции ионов, происходящей под действием химических сил или сил Ван-дер-Ваальса, например адсорбции аниона на поверхности ртутного электрода, общий заряд ионов в плотном слое может оказаться больше заряда поверхности электрода. Такое явление называется *перезарядкой поверхности*. В этом случае потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода (ψ_1-потенциал) имеет знак, противоположный знаку разности потенциалов между электродом и раствором. Распределение потенциала в двойном электрическом слое схематически представлено на рис. XX, 6.

§ 3.* Некоторые методы определения потенциалов нулевого заряда

Емкость конденсатора связывает его заряд с разностью потенциалов между обкладками. Мы рассматриваем двойной электрический слой на поверхности электрода как конденсатор и относим емкость двойного слоя и его заряд к 1 $см^2$ поверхности электрода. Тогда связь между C — удельной емкостью двойного слоя, ε' — плотностью его заряда и φ — скачком потенциала получает такой вид:

$$C = \frac{\varepsilon'}{\varphi}$$

В дальнейшем изложении удельная емкость C двойного слоя называется просто емкостью двойного слоя.

Один из методов определения потенциала нулевого заряда основан на измерении емкости двойного электрического слоя. При отсутствии специфической адсорбции емкость двойного электрического слоя оказывается равной емкости двух последовательно соединенных конденсаторов, из которых один эквивалентен плотной части, а другой — диффузной части двойного слоя. По формуле для емкости последовательно соединенных конденсаторов получим

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_г} + \frac{1}{C_д} \qquad (XX, 5)$$

где C — емкость двойного электрического слоя; $C_г$ — емкость слоя Гельмгольца; $C_д$ — емкость диффузной части двойного слоя.

Уравнение (XX, 5) можно переписать в виде

$$C = \frac{C_г C_д}{C_г + C_д} \qquad (XX, 6)$$

Из уравнения (XX, 6) видно, что определяющей суммарную емкость двойного электрического слоя является меньшая из величин $C_г$ и $C_д$. Емкость плотной части двойного слоя определяется размерами адсорбированных ионов и способностью их деформироваться под действием электрического поля. Поэтому при постоянной температуре $C_г$ является функцией только заряда поверхности и не зависит от концентрации электролита. Обычно величины емкости плотного слоя лежат в пределах $20 \div 40$ *мкф*/$см^2$. В отличие от $C_г$, емкость диффузной части двойного слоя существенно зависит от концентрации электролита (уменьшается с разбавлением, а также с уменьшением заряда электрода). Если концентрация электролита высока, то емкость диффузной части двойного слоя значительно превышает емкость слоя Гельмгольца. В этом случае [см. уравнение (XX, 6)] $C \approx C_г$. Однако в достаточно разбавленных растворах (0,01 н. и меньше) при

малых зарядах электрода (т. е. вблизи потенциала нулевого заряда) емкость диффузной части двойного слоя становится меньше емкости плотной части двойного слоя и определяет суммарную емкость двойного электрического слоя. Таким образом, на кривой зависимости емкости двойного слоя от потенциала электрода для разбавленных растворов наблюдается минимум, по положению которого можно определить потенциал нулевого заряда электрода.

Для жидкого металла (например, ртути) потенциал нулевого заряда электрода можно определить, измерив зависимость пограничного натяжения от потенциала электрода. В самом деле, при образовании двойного слоя электрические заряды металлической поверхности (безразлично, какого знака) взаимно отталкиваются и это отталкивание уменьшает пограничное натяжение σ металла. Изменяя сообщенный металлу потенциал φ (относительно другого электрода), изменяют и плотность заряда двойного слоя и пограничное натяжение ртути. На рис. XX, 7 изображена зависимость пограничного натяжения ртути от потенциала — так называемая *электрокапиллярная кривая*.

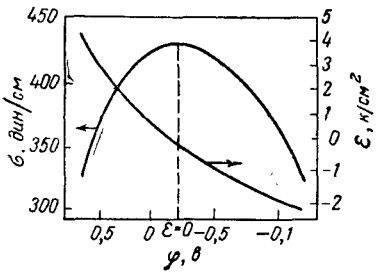


Рис. XX, 7. Зависимость пограничного натяжения и заряда поверхности ртути от потенциала.

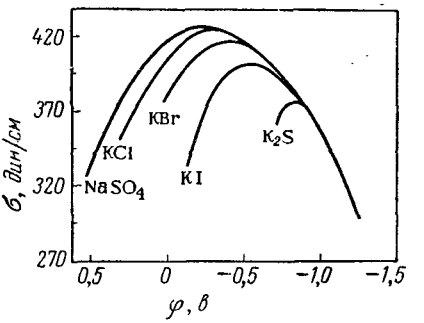


Рис. XX, 8. Влияние адсорбции анионов на форму электрокапиллярной кривой.

Термодинамическое уравнение Липпмана связывает производную функции $\sigma = f(\varphi)$, описывающей электрокапиллярную кривую, с зарядом единицы поверхности ε':

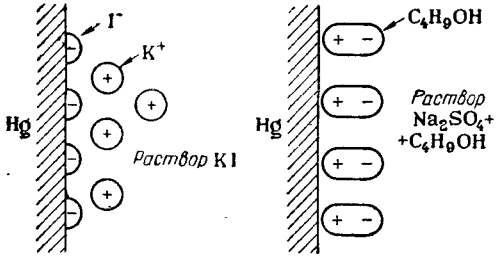
$$\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -\varepsilon' \qquad \text{(XX, 7)}$$

Очевидно, в точке максимума кривой $\varepsilon' = 0$ и, следовательно, потенциал металла, соответствующий максимуму электрокапиллярной кривой, является потенциалом нулевого заряда.

Экспериментально было найдено, что, в зависимости от состава раствора и особенно от присутствия веществ, адсорбирующихся на поверхности ртути, потенциал электрокапиллярного максимума и, следовательно, потенциал нулевого заряда изменяется (рис. XX, 8). Кроме того, для различных металлов потенциалы нулевого заряда также различны и, поэтому, как уже указывалось, не могут служить «абсолютным нулем потенциалов». Так, потенциал электрокапиллярного максимума для ртути равен — 0,20 *в*, для галлия — 0,66 *в* и для кадмия — 0,9 *в* (относительно нормального водородного электрода).

Зависимость потенциала нулевого заряда от состава электролита объясняется адсорбцией ионов и полярных молекул на поверхности электрода, что приводит к образованию двойного электрического слоя и возникновению скачка потенциала внутри электролита около поверхности металла (рис. XX, 9). На рис. XX, 9, *а* схематически изображена адсорбция анионов I^- из раствора, содержащего KI, на поверхности металла, имеющего потенциал нулевого заряда. Притяжение ионов

калия к слою адсорбированных ионов приводит к образованию двойного электрического слоя у поверхности металла внутри раствора и, следовательно, к появлению скачка потенциала. На рис. XX, 9, *б* показано аналогичное явление при адсорбции полярных молекул бутилового спирта.



а *б*

Рис. XX, 9. Двойной электрический слой у поверхности металла, имеющего потенциал нулевого заряда:

а — адсорбция ионов иода; *б* — адсорбция полярных молекул.

Потенциал нулевого заряда жидкого металла может быть так же определен с помощью разомкнутого капельного электрода (см. гл. XXIV, § 12).

Электрокапиллярные явления были использованы Липпманом при конструировании капиллярного электрометра, который может служить инструментом, показывающим отсутствие тока, т. е. нулевую разность потенциалов в цепи.

На рис. XX, 10 изображен капиллярный электрометр Липпмана — Квинке. Ртуть в капилляре *B* находится под раствором H_2SO_4, поверхность ртути заряжена положительно относительно раствора, потенциал ее φ, поверхностное натяжение σ_0. При прохождении тока от капилляра *B* к *C* умеиьшается положительный заряд поверхности ртути, поверхност-

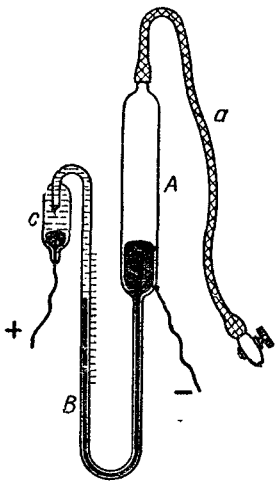


Рис. XX, 10. Капиллярный электрометр Липпмана — Квинке.

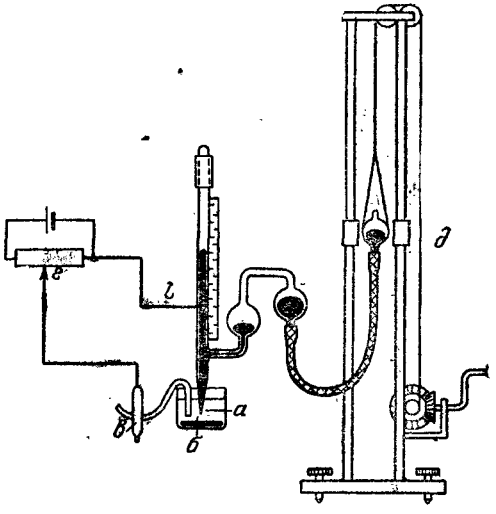


Рис. XX, 11. Схема капиллярного электрометра Гуи.

ное натяжение ее постепенно увеличивается до σ, а уровень ртути в капилляре *B* понижается. Если путем компенсации разиость потенциалов между *C* и *B* доведена до нуля, то при включении цепи ток отсутствует и уровень поверхности ртути в капилляре *B* остается неподвижным.

Для экспериментального изучения зависимости поверхностиого натяжения на границе жидкий металл — раствор от разности потенциалов используется *капиллярный электрометр* Гуи (рис. XX, 11). Этим прибором измеряется давление столба ртути l, необходимое для того, чтобы при даином скачке потенциала ртути (измеренном относительно вспомогательного электрода *в*) ртутный мениск находился на определенном расстоянии от конца конического капилляра *а*. Если капилляр полностью смачивается раствором, то высота l столба ртути пропорциональна поверхностному натяжению ртути относительно раствора.

§ 4. Величина и знак электродного потенциала

Скачок потенциала на границе электрод — раствор, как и разность потенциалов между двумя точками, находящимися в различных фазах, экспериментально измерить невозможно. Величина такого скачка потенциала может быть рассчитана теоретически, но лишь в том случае, если точно известно строение границы раздела двух фаз. Структура границы между электродом и раствором изучена до сих пор недостаточно, поэтому вопрос о том, каким образом э. д. с. гальванического элемента складывается из отдельных скачков потенциалов на границах фаз (т. е. проблема абсолютного потенциала) остается открытым.

Поскольку экспериментально можно измерить лишь величину э. д. с. электрохимической цепи, опытным путем можно определить только относительные величины так называемых *электродных потенциалов*, т. е. э. д. с. цепи, составленной из данного электрода и некоторого *стандартного* электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю. Таким стандартным электродом, или *электродом сравнения*, является обратимый водородный электрод, в котором газообразный водород находится при давлении 1 *атм* и насыщает платиновый электрод. Раствор, в который погружен водородный электрод, содержит ионы водорода (гидроксония), причем активность H^+ равна единице.

Величины активности отдельных видов ионов невозможно определить термодинамическими методами (см. гл. XVI, § 4, стр. 374). Это же следует сказать о скачке потенциала на отдельном электроде. Фактически измерения э. д. с. проводятся для сочетания по меньшей мере двух электродов, обратимых относительно того или другого иона, условием для стандартных состояний которых считается $a_+ = 1$ или $a_- = 1$. Поэтому действительное стандартное состояние для э. д. с. элементов определяется равенством единице средней ионной активности того или иного диссоциирующего соединения.

Электродным потенциалом электрода называется э. д. с. элемента, составленного из этого электрода (справа) и стандартного водородного электрода (слева). Например, для нахождения электродного потенциала цинка составляют элемент

$$(+)\ Pt,\ H_2 \mid H^+,\ aq \parallel Zn^{2+},\ aq \mid Zn\ (-)$$

Э. д. с. этого элемента отрицательна, так как слева находится положительно заряженный электрод (см. стр. 492). Если активность Zn^{2+} в растворе равна единице, то э. д. с. элемента равна —0,763 *в*. Это и есть стандартный электродный потенциал цинка. Чтобы найти электродный потенциал меди, нужно составить элемент

$$(-)\,Pt,\ H_2\,|\,H^+,\,aq\,|\,Cu^{2+},\,aq\,|\,Cu\,(+)$$

Здесь э. д. с. и, следовательно, стандартный электродный потенциал меди равны +0,337 *в*. Целесообразно в схеме полуэлемента записывать сочетание электрод + раствор иона в том порядке, который имеется в записи элемента, составленного из стандартного водородного электрода и данного; именно для записанного таким образом электрода следует приводить электродный потенциал с соответствующим знаком. Например:

$$\begin{aligned} &Zn^{2+},\,aq\,|\,Zn; \quad \varphi = -0{,}763\ в \\ &Cu^{2+},\,aq\,|\,Cu; \quad \varphi = +0{,}337\ в \end{aligned} \qquad (а)$$

Знак «плюс» отвечает движению ионов слева направо (от раствора к электроду в элементе, где рассматриваемый электрод соединен с водородным электродом). Очевидно, при обратной записи следует изменить знак потенциала:

$$\begin{aligned} &Zn\,|\,Zn^{2+},\,aq; \quad \varphi = +0{,}763\ в \\ &Cu\,|\,Cu^{2+},\,aq; \quad \varphi = -0{,}337\ в \end{aligned} \qquad (б)$$

Только первый тип записи (а) приводит к тем знакам величин φ, которые соответствуют электродным потенциалам. Величины, соответствующие записи (б), не следует называть электродными потенциалами. Но записями (а) и (б) можно пользоваться при подсчете э. д. с. элемента или цепи, составленных из нескольких электродов. Если электрод в схеме цепи расположен так же, как в сочетании с водородным, в соответствии с правилом для определения электродного потенциала, приведенным выше, то берется величина его электродного потенциала по таблицам стандартных потенциалов с указанным там знаком.

Для Zn^{2+}, aq|Zn в суммарную э. д. с. войдет значение $\varphi = -0{,}763$ *в*.

Для Cu^{2+}, aq|Cu $\varphi = +0{,}337$ *в*.

Если необходимо поставить электрод в схеме элемента в обратном положении, то в сумму войдет табличная величина с обратным знаком. Например:

$$\begin{gathered} (-)\ Zn\,|\,Zn^{2+},\,aq\,|\,Cu^{2+},\,aq\,|\,Cu\,(+) \\ +0{,}763\ в \qquad\qquad +0{,}337\ в \\ E = 0{,}763 + 0{,}337 = 1{,}110\ в \end{gathered}$$

Диффузионный потенциал, возникающий на границе растворов $CuSO_4 \| ZnSO_4$, усложняет расчет (см. гл. XXI, § 3).

Что касается гальвани-потенциалов между различными проводниками первого рода (металлами), то их устранить нельзя.

Как было указано выше, материал соединительных проводов не влияет на э. д. с. элемента. Однако поскольку стандартным является платино-водородный электрод, гальвани-потенциал Pt|Me всегда имеется. Он является составляющим электродного потенциала данного электрода. Таким образом, измеренный относительно водородного электрода электродный потенцнал $Me^{n+}|Me$ является на самом деле суммой трех гальвани-потенциалов:

$$Me^{n+}|Me + Me|Pt + Pt|p - p$$

При данной температуре гальванн-потенциалы Me|Pt н Pt|p—p постоянны, потому, исследуя зависимость электродного потенциала от состава и концентрации раствора, мы изучаем эту зависнмость для потенцнала на границе $Me^{n+}|Me$. При образовании цепи из двух электродов (Me_1 и Me_2), очевидно, разность гальвани-потенциалов $Me_1|Pt$ и $Me_2|Pt$ равна гальванн-потенциалу $Me_2|Me_1$, который и является одним из слагаемых э. д. с. элемента. Величина э. д. с., вычисленная как разность электродных потенциалов, совпадает с опытными данными.

С другой стороны, электродный потенциал $Me^{n+}|Me$ можно представить как сумму скачков потенциала в двойных электрических слоях у данного и водородного электродов и вольта-потенциала между этим металлом и нулевым водородным электродом.

Очевидно, э. д. с. элемента, составленного из двух металлических электродов, можно представить в виде суммы вольта-потенциала между двумя электродами (в воде) и скачков потенциала двойных электрических слоев на этих электродах.

§ 5. Зависимость электродного потенциала от концентрации раствора

Зависимость величины электродного потенциала от концентрации (активности) вещества в электролите, участвующем в электрохимической реакции, может быть установлена методами термодинамики. На электроде $Me^+|Me$ с равновесным потенциалом φ протекает электрохимическая реакция

$$Me^+, aq + e = Me$$

Так как ионы металла и в кристаллической решетке заряжены положительно, а «свободные» электроны металла связаны с решеткой до и после процесса, то правильнее написать

$$Me + nH_2O \text{ (в растворе)} \longrightarrow Me^+ \text{ (в кристалле)} + nH_2O$$

Это — реакция дегидратации иона металла и включения его в кристаллическую решетку.

Для равновесного процесса при постоянных T и P убыль изобарного потенциала ($-\Delta G$) равна максимальной полезной работе A' [см. т. I, стр. 118, уравнение (IV, 14)]. Полезная работа A' на 1 *г-ион* Me^+ электрохимического элемента равна работе электрического тока $zF\varphi$ (XIX, 1):

$$A' = -\Delta G = zF\varphi \qquad \text{(XX, 8)}$$

При переходе 1 *г-иона* металла из раствора в электрод изменение изобарного потенциала равно разности химических потенциалов вещества в двух фазах: в растворе (μ') и в электроде (μ''):

$$\Delta G = \mu''_+ - \mu'_+ \qquad (XX, 9)$$

При постоянных P и T в электроде неизменного состава (чистый металл)

$$\mu''_+ = \mu^\circ_+ = \text{const} \qquad (XX, 10)$$

В растворе, в соответствии с уравнением (XVI, 7)

$$\mu'_+ = \mu'^\circ_+ + RT \ln a_+ \qquad (XX, 11)$$

Здесь μ'°_+ — химический потенциал иона в растворе в стандартном состоянии; эта величина при заданной температуре постоянна. Таким образом

$$\Delta G = \mu^\circ_+ - \mu'^\circ_+ - RT \ln a_+ \qquad (XX, 12)$$

Сравнив уравнения (XX, 8) и (XX, 9), получим

$$\varphi = -\frac{\mu^\circ_+ - \mu'^\circ_+}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_+ \qquad (XX, 13)$$

Первый член правой части уравнения (XX, 13) при постоянных P и T — величина постоянная (для металлического электрода эта величина практически не зависит от давления). Можно обозначить ее символом φ°:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_+ \qquad (XX, 14)$$

В разбавленном растворе вместо активностей можно подставить концентрации ($a_+ \to m_+$, c_+, x_+) в зависимости от выбора меры концентрации и соответственно стандартного состояния для активности. Используя моляльность m, как обычно для электролитов, получаем в разбавленном растворе

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln m_+ \qquad (XX, 15)$$

Очевидно, φ° — это потенциал электрода относительно раствора, где соответствующие ионы имеют активность, равную единице ($a_+ = 1$). Величина φ° называется *стандартным электродным потенциалом.* Она зависит от температуры.

Уравнение (XX, 15) было выведено в 1888 г. Нернстом иным путем. Это уравнение, а также более общее уравнение (XX, 14) носит название *уравнения электродного потенциала Нернста.*

Очевидно, для нахождения φ° необходимо использовать уравнение (XX, 14), подставляя $a_+ = \gamma'_+ m_+$ и решая его относительно φ°:

$$\varphi^\circ = \left(\varphi - \frac{RT}{zF} \ln m'_+\right) - \frac{RT}{zF} \ln \gamma'_+ \qquad \text{(XX, 16)}$$

Уменьшая m_+ (концентрацию соответствующей соли), можно найти предел, к которому стремится величина, стоящая в скобках, при $m \to 0$, и, следовательно, $\gamma_+ \to 1$:

$$\varphi^\circ = \lim \left(\varphi - \frac{RT}{zF} \ln m_+\right) \quad \text{при} \quad m \to 0 \qquad \text{(XX, 17)}$$

Изложенный вывод является упрощенным, и уравнение (XX, 17) имеет существенный недостаток. Дело в том, что в электродном процессе в целом участвует не только катион (или аннон для таких электродов, как иодный или хлорный, — см. гл. XX, § 7), но и всегда ион другого знака, например анион, t_- *г-экв* которого одновременно с переходом Me в электрод (процесс 1) ушли из приэлектродного раствора; в этот раствор пришли при этом t_+ *г-экв* катиона. Кроме того, измеряют всегда э. д. с. какого-либо элемента, а не абсолютное значение электродного потенциала, поэтому измеренная величина E соответствует суммарному процессу, протекающему в элементе.

Во всех химических процессах, протекающих в элементах, принимают участие ионы обоих знаков, поэтому по измерениям э. д. с. невозможно определить активность ионов одного знака: a_+ или a_-; в результате получают среднюю ионную активность $a_\pm$ (при известных условиях). Только для химического процесса в элементе в целом можно выяснить все изменения, которые испытали растворенные соли, т. е. одновременно катионы и анионы, и сопоставить измеренные величины E с изменениями химических потенциалов $\mu_\pm$, активностей $a_\pm$ и моляльностей $m_\pm$ растворенных солей. Несколько позднее мы рассмотрим некоторые примеры, пока же будем считать, что для простых электролитов (растворена одна соль) коэффициент активности катиона условно равен среднему коэффициенту активности соли.

Считая $\gamma'_\pm \approx \gamma'_+$ и $m_+ \approx m_\pm$, для бинарного одно-одновалентного электролита ($z = 1$) имеем

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_\pm = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln m_\pm + \frac{RT}{F} \ln \gamma'_\pm \qquad \text{(XX, 18)}$$

Подставляя $F = 23\,062$ *кал/(г-экв·в)* и модуль перехода от натуральных к десятичным логарифмам (2,3026), получаем для $z = 1$

$$\varphi = \varphi^\circ + 0{,}0577 \lg m_\pm \gamma'_\pm \qquad (T = 291^\circ \text{K}) \qquad \text{(XX, 19)}$$

$$\varphi = \varphi^\circ + 0{,}0591 \lg m_\pm \gamma'_\pm \qquad (T = 298^\circ \text{K}) \qquad \text{(XX, 20)}$$

Если имеется электролит $M_p A_q$, ион которого участвует в электродном процессе, то

$$a_\pm = \left(a_+^p a_-^q\right)^{\frac{1}{p+q}} \qquad \text{(XX, 21)}$$

если $a_+ = a_-$, т. е. $p = q$ и $z_+ = z_- = z$. Тогда

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}0577}{z} \lg a_\pm \qquad \text{(XX, 22)}$$

§ 6. Электроды сравнения

Основным электродом сравнения является стандартный водородный электрод

$$\begin{array}{c|c} \mathrm{Pt},\ \mathrm{H_2} & \mathrm{H^+A^-} \\ (P_{\mathrm{H_2}} = 1\ атм] & (a_+ = 1) \end{array}$$

для которого условлено считать $\varphi^\circ = 0$.

Водородный электрод представляет собой платинированную* платиновую пластинку, погруженную в раствор, содержащий ионы водорода (обычно в раствор H_2SO_4 или HCl). Через раствор пропускают ток чистого водорода под по-

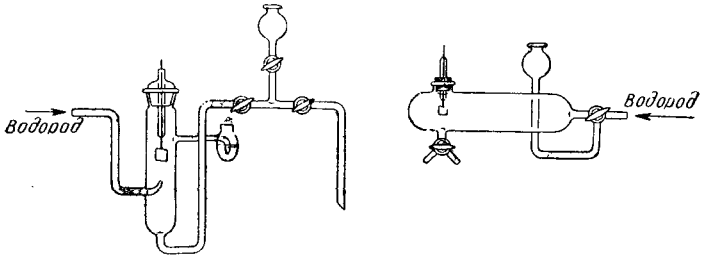


Рис. XX, 12. Водородные электроды.

стоянным давлением. Раствор помещают в специальные сосуды, которые могут иметь различную форму (рис. XX, 12). Электрод должен быть лишь частично погружен в раствор.

В водородном электроде имеются равновесия

$$H_2\ (\text{газ}) \rightleftarrows 2H\ (\text{адсорбированный платиной}) \overset{+2H_2O}{\rightleftarrows} \overset{\varphi}{|} \rightleftarrows 2H_3O^+ + 2e$$

Так как адсорбированный платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом, то можно рассматривать электрохимическое равновесие, опуская промежуточную стадию:

$$H_2\ (\text{газ}) \overset{+2H_2O}{\rightleftarrows} \overset{\varphi}{|} \rightleftarrows 2H_3O^+ + 2e$$

Электродный потенциал нестандартного водородного электрода, не равный нулю, зависит от давления водорода и активности раствора:

$$\begin{array}{c|c} \mathrm{Pt},\ \mathrm{H_2} & \mathrm{H^+A^-} \\ (P_{\mathrm{H_2}} \gtrless 1) & (a_\pm \lesssim 1) \end{array}$$

Здесь для H_2 (идеальный газ) на электроде (μ'') и для H^+ в растворе (μ') имеем

$$\mu'' = \mu''^{,\circ} + RT \ln P;\quad \mu' = \mu'^{,\circ} + RT \ln a_+$$

* Пластинку платинируют для увеличения активной поверхности электрода, что облегчает переход адсорбированного водорода из электрода в раствор и обратный переход водорода из раствора.

Повторяя для реакции $H^+ \rightarrow 1/2\,H_2$ рассуждения, приведенные выше (стр. 514), получаем

$$\Delta G = \frac{1}{2}\mu'' - \mu' = \left(\frac{1}{2}\mu''^{,\circ} - \mu'^{,\circ}\right) + RT \ln P^{1/2} - RT \ln a_+$$

$$\varphi = -\frac{0{,}5\mu''^{,\circ} - \mu'^{,\circ}}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+}{P^{1/2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+}{P^{1/2}} \qquad \text{(XX, 23)}$$

Первый член суммы в уравнении (XX, 23) равен нулю по условию. Таким образом, потенциал водородного электрода уменьшается с повышением давления водорода на электроде. Отклонение давления от нормального на 0,1 *атм* вызывает изменение потенциала φ на 0,0012 *в*. При точных измерениях следует вводить поправку на давление водорода (с учетом давления насыщенного пара раствора).

Работая с водородным электродом, необходимо строго соблюдать ряд предосторожностей. Гораздо проще работать с *каломельным электродом*, который может служить вспомогательным электродом сравнения, так как его легко приготовить и его потенциал относительно водородного электрода точно известен. Каломельным (точнее, ртутно-каломельным) электродом называется ртутный электрод, помещенный в раствор KCl определенной концентрации, насыщенный Hg_2Cl_2 (каломель).

Потенциал ртутного электрода связан с концентрацией соли ртути в растворе уравнением типа (XX, 14):

$$\varphi_{Hg} = \varphi^{\circ}_{Hg} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}$$

В насыщенном растворе Hg_2Cl_2 произведение активностей ионов $a_{Hg_2^{2+}} a^2_{Cl^-} = L$ — величина постоянная. Концентрация ионов хлора задана концентрацией KCl и может быть изменена. Подставив $a_{Hg_2^{2+}} = L/a^2_{Cl^-}$ в предыдущее уравнение, получим

$$\varphi_{Hg} = \varphi^{\circ}_{Hg} + \frac{RT}{2F} \ln L - \frac{RT}{2F} \ln a^2_{Cl^-} = \varphi'^{,\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad \text{(XX, 24)}$$

Таким образом, потенциал каломельного электрода зависит от активности иона хлора, так как электрод является обратимым относительно ионов хлора.

При заданной концентрации ионов хлора (т. е. концентрации KCl) каломельный электрод имеет совершенно определенный потенциал и может служить электродом сравнения. Применяются каломельные электроды с концентрациями KCl, равными 1 н. (нормальный каломельный электрод) и 0,1 н. (децинормальный каломельный электрод), а также с насыщенным раствором KCl

(насыщенный каломельный электрод). Электродные потенциалы их относительно водородного электрода при температурах, близких к комнатной, выражаются следующими уравнениями (T — температура, °К):

$$\left.\begin{array}{l}\text{KCl; } Hg_2Cl_2\,(т)\,|\,Hg \\ c=0{,}1\ н\end{array}\quad \begin{array}{l}\varphi = 0{,}3338 - 0{,}00007\,(T-298) \\ \text{при } 0°\,C\ \varphi = 0{,}3355;\ \text{при } 18°\,C\ \varphi = 0{,}3343\ в\end{array}\right\} \quad (XX, 25)$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{KCl; } Hg_2Cl_2\,(т)\,|\,Hg; \\ c=1\ н\end{array}\quad \begin{array}{l}\varphi = 0{,}2800 - 0{,}00024\,(T-298) \\ \text{при } 0°\,C\ \varphi = 0{,}2860;\ \text{при } 18°\,C\ \varphi = 0{,}2817\ в\end{array}\right\} \quad (XX, 25а)$$

$$\left.\text{KCl (нас.); } Hg_2Cl_2\,(т)\,|\,Hg;\quad \begin{array}{l}\varphi = 0{,}2415 - 0{,}00076\,(T-298) \\ \text{при } 0°\,C\ \varphi = 0{,}2605;\ \text{при } 18°\,C\ \varphi = 0{,}2468\ в\end{array}\right\} \quad (XX, 25б)$$

В качестве электродов сравнения можно использовать также хлорсеребряные электроды

$$HCl,\ aq;\quad AgCl\,(т)\,|\,Ag$$

§ 7. Электроды первого и второго рода

На металлических электродах, погруженных в раствор соли того же металла, идет процесс перехода катиона из металла в раствор или из раствора в металл в зависимости от знака э. д. с. цепи, в которую включен электрод. Эти электроды обратимы относительно катиона. Они называются *электродами первого рода.* К ним принадлежит и водородный электрод. Потенциал электрода первого рода связан с активностью катиона в растворе уравнением (XX, 14) Нернста.

Электродами второго рода называются электроды, в которых металл покрыт слоем малорастворимой соли и находится в растворе, насыщенном этой солью и содержащем другую, легкорастворимую соль с тем же анионом. Таковы рассмотренные нами каломельный электрод и широко используемый хлор-серебряный электрод, для каждого из которых

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad (XX, 14а)$$

Электроды этого типа обратимы как относительно катиона (например, Ag^+), так и относительно аниона (Cl^-), но регулировать можно только концентрацию Cl^- и только таким образом влиять на концентрацию Ag^+, а следовательно, и на электродный потенциал, используя уравнение Нернста.

Электроды $Cl^-|Cl_2$, $Br^-|Br_2$ и подобные им обратимы относительно аниона, но здесь металл электрода обменивается с электролитом лишь электронами. Электроды подобного типа правильнее рассматривать как окислительно-восстановительные (см. гл. XX, § 9).

§ 8. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах

В табл. XX, 1 приведены стандартные потенциалы φ° некоторых электродов в водных растворах. Так как они измеряются относительно стандартного водородного электрода, знак величины φ° указывает на знак заряда этого электрода и знак э. д. с. всего элемента, который электрод получает при его соединении в цепь с водородным электродом

$$\mathrm{Pt,\ H_2\,|\,H^+_{a=1}\,\|\,Me^{2+}_{a=1}\,|\,Me;}\qquad \varphi_{Me}=\varphi^\circ_{Me}$$

Если φ° правого электрода отрицателен, то во внешней цепи рассматриваемого элемента ток пойдет слева направо, а внутри элемента — справа налево, что соответствует реакции

$$\mathrm{Me + H^+ \longrightarrow Me^+ + \frac{1}{2}H_2}$$

Металл Me имеет отрицательный заряд относительно водородного электрода. Если соединить с водородным электродом электрод, имеющий положительный φ°, ток внутри элемента пойдет слева направо соответственно реакции

$$\mathrm{Me^+ + \frac{1}{2}H_2 \longrightarrow Me + H^+}$$

Таким образом, таблица стандартных потенциалов металлов является количественным выражением ряда вытеснения металлов. Каждый металл вытесняет из растворов металлы, расположенные ниже его в таблице. Для неметаллов порядок вытеснения обратный: ниже расположенный неметалл вытесняет из раствора выше расположенный. Следует помнить, что табличные величины относятся к растворам с $a_+ = 1$; только для таких растворов таблица

Таблица XX, 1. **Стандартные электродные потенциалы в водных растворах**

Электрод	φ°, *в*	Электрод	φ°, *в*	Электрод	φ°, *в*
$Li^+ \mid Li$	—3,045	$Ni^{2+} \mid Ni$	—0,250	$Ag^+ \mid Ag$	+0,799
$K^+ \mid K$	—2,925	$Pb^{2+} \mid Pb$	—0,126	$Hg^{2+} \mid Hg$	+0,854
$Na^+ \mid Na$	—2,714	$H_3O^+ \mid H_2$	0,000	$Br^- \mid Br_2$	+1,065
$Mg^{2+} \mid Mg$	—2,37	$Cu^{2+} \mid Cu$	+0,337	$OH^- \mid O_2$	+0,401
$Al^{3+} \mid Al$	—1,66	$Cu^+ \mid Cu$	+0,521	$Au^{3+} \mid Au$	+1,29
$Zn^{2+} \mid Zn$	—0,763	$I^- \mid I_2$	+0,536	$Cl^- \mid Cl_2$	+1,360
$Fe^{2+} \mid Fe$	—0,440	$Pb^{4+} \mid Pb$	+0,7	$F^- \mid F_2$	+2,65
$Cd^{2+} \mid Cd$	—0,403	$Hg_2^{2+} \mid Hg$	+0,789		

является рядом вытеснения. Если же берутся растворы иных концентраций, то металлы с близкими по величине φ° могут изменить свое относительное положение в ряде вытеснения. Уравнения типа (XX, 15) и (XX, 24) позволяют предвидеть это количественно.

Рассчитаем э. д. с. элемента, составленного из двух электродов Me_1 и Me_2 в растворах соответствующих ионов с активностями a_1 и a_2. Очевидно, э. д. с. можно рассчитать по следующей формуле (электрод Me_2 находится слева, $t = 25\,^\circ C$):

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi_2^\circ - \varphi_1^\circ + \frac{RT}{z_2F} \ln a_{+,2} - \frac{RT}{z_1F} \ln a_{+,1} =$$

$$= \varphi_2^\circ - \varphi_1^\circ + 0{,}0591 \lg \frac{(a_{+,2})^{1/z_2}}{(a_{+,1})^{1/z_1}} \qquad \text{(XX, 26)}$$

Составим элемент из электродов $Fe|Fe^{2+}$, aq и Cd^{2+}, aq|Cd:

$$Fe \mid Fe^{2+}, aq \parallel Cd^{2+}, aq \mid Cd$$

Э. д. с. этого элемента можно найти по уравнению

$$E = (-0{,}403 + 0{,}440) + \frac{0{,}0591}{2} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Для растворов с $a_{Cd^{2+}} = a_{Fe^{2+}}$ $E = +0{,}037$ *в*, и ток в элементе идет справа налево, т. е. железо вытесняет кадмий из раствора.

Найдем условия, при которых $E = 0$. Очевидно, $E = 0$, если

$$\lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Fe^{2+}}} = -\frac{0{,}037 \cdot 2}{0{,}0591} = -1{,}252; \quad \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Cd^{2+}}} = 17{,}7$$

Полагая $a_{Fe^{2+}}/a_{Cd^{2+}} = m_{Fe^{2+}}/m_{Cd^{2+}}$, находим, что при концентрации ионов кадмия приблизительно в 18 раз меньшей, чем концентрация ионов железа, железо не вытесняет кадмий из раствора. Если же отношение $m_{Cd^{2+}}/m_{Fe^{2+}}$ меньше 1/18, то кадмий вытесняет железо.

Сравнение элементов, далеко отстоящих один от другого в таблице стандартных потенциалов, показывает, что обращение реакции вытеснения часто практически невозможно. Так, для пары $Cu\,(\varphi_2)$ и $H_2\,(\varphi_1^\circ = 0)$ имеем

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi_2^\circ + 0{,}0591 \lg \frac{a_{Cu^{2+}}^{1/2}}{a_{H^+}} \qquad \text{(XX, 27)}$$

При $E = 0$

$$\lg \frac{a_{Cu^{2+}}^{1/2}}{a_{H^+}} = -\frac{0{,}345}{0{,}0591} = -5{,}837; \quad \frac{a_{Cu^{2+}}^{1/2}}{a_{H^+}} = 1{,}45 \cdot 10^{-6}$$

Опять приближенно примем отношение активностей равным отношению моляльностей. При $a_{H^+} = 10$ (в крепких кислотах)

$$a_{Cu^{2+}} = (1{,}45 \cdot 10^{-5})^2 \approx 2 \cdot 10^{-10}$$

Таким образом, при крайне малых и неконтролируемых концентрациях ионов меди $m_{Cu^{2+}} < 2 \cdot 10^{-10}$ металлическая медь должна вытеснять H^+ из раствора, однако реакция прекратится при достижении указанной предельной концентрации *.

Реакция вытеснения, которая может быть осуществлена в электрохимическом элементе, происходит самопроизвольно и необратимо при непосредственном соприкосновении более активного металла с раствором менее активного, так как для такой реакции $\Delta G < 0$ при $E > 0$.

§ 9. Окислительно-восстановительные электроды и их потенциалы

Рассмотрим такие электроды, реакции на которых не связа с выделением из электролита или растворением в нем простых веществ (металлов, элементарных газов). Обязательные для электрохимических реакций получение или отдача электродами электронов, конечно, происходят в элементах и этого типа, но эти процессы связаны с изменением валентности ионов в растворе.

Опуская платиновый электрод в раствор, содержащий двухзарядные и трехзарядные ионы железа, мы представляем возможность электронам покинуть металл и присоединиться к трехзарядным ионам железа:

$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$$

Металлическая платина удобна тем, что ее атомы не участвуют в электродном процессе, и она служит лишь переносчиком электронов.

Электрод получает положительный заряд и притягивает анионы из раствора, в результате на поверхности электрода образуется двойной электрический слой с определенным скачком потенциала. Этот электродный потенциал зависит от концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}. Знак потенциала и его величина определяются относительно стандартного водородного потенциала:

$$(-)\ Pt,\ H_2 \mid HCl \parallel Fe^{2+},\ Fe^{3+} \mid Pt\ (+).$$
$$P_{H_2} = 1 \quad a_{\pm} = 1$$

* Весьма малые, но устойчивые концентрации свободных металлических ионов могут быть получены путем связывания этих ионов в прочные комплексные ионы при введении в раствор большого избытка ионов или молекул комплексообразователя.

В составленном таким образом элементе протекает реакция

$$\frac{1}{2}H_2 + Fe^{3+} = H^+ + Fe^{2+}$$

Напишем эту реакцию несколько иначе:

$$\frac{1}{2}H_2 + Fe^{3+} + 3Cl^- = \underbrace{H^+ + Cl^-} + \underbrace{Fe^{2+} + 2Cl^-}$$

Э. д. с. элемента, равную электродному потенциалу правого электрода, находят по уравнению

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{HCl}\,a_{Fe^{2+}}}{P_{H_2}^{1/2}\,a_{Fe^{3+}}} = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \qquad (XX, 28)$$

$$[P_{H_2} = 1 \quad \text{и} \quad a_{HCl} = 1 \text{ (по условию)}]$$

$E^\circ = \varphi^\circ$ — стандартный потенциал электрода Fe^{2+}, $Fe^{3+}|Pt$ при активностях ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}, равных единице. При 25 °С $\varphi^\circ = +0{,}771$ *в*.

Заменив в рассмотренном элементе водородный электрод каким-либо другим электродом, имеющим более положительный электродный потенциал, чем электрод Fe^{2+}, aq; Fe^{3+}, aq|Fe, можно составить химический элемент, при работе которого на электроде Fe^{2+}, Fe^{3+} протекает реакция окисления

$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e$$

с отдачей электронов электроду. На втором электроде протекает реакция, в процессе которой заряд катиона уменьшается, т. е. идет реакция восстановления. Ток в элементе проходит справа налево, и электрод Fe^{2+}, Fe^{3+} имеет отрицательный заряд (э. д. с. элемента меньше нуля).

Соединив электрод Fe^{3+}, $Fe^{2+}|Pt$ с другим электродом, имеющим меньший положительный потенциал, чем электрод Fe^{2+}, Fe^{3+}, получим элемент, при действии которого на электроде Fe^{2+}, Fe^{3+} будет идти реакция восстановления и электроны будут поступать из электрода в раствор. На другом электроде идет реакция с отдачей электронов электроду и увеличением заряда катиона, т. е. протекает реакция окисления (э. д. с. элемента больше нуля). Аналогично ведут себя электроды Sn^{4+}, $Sn^{2+}|Pt$; $MnO_4^{2-}|MnO_4^-|Pt$ и другие.

Таким образом, рассмотренный электрод участвует всегда в суммарной окислительно-восстановительной реакции, две половины которой (электрохимические реакции) протекают на двух электродах и являются одна — окислительной, другая — восстановительной реакцией.

Название электродов типа Fe^{3+}, $Fe^{2+}|Pt$ и элементов с такими электродами окислительно-восстановительными понятно из всего

выше сказанного. Однако следует подчеркнуть, что всякая электрохимическая реакция включает выделение или потребление электронов и является окислительно-восстановительной; на электродах ионы всегда изменяют заряд. Так, в элементе Даниэля — Якоби

$$(-)Zn \mid ZnSO_4,\ aq \parallel CuSO_4,\ aq \mid Cu\ (+)$$

слева направо идет реакция восстановления $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$, а справа налево — реакция окисления $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$. Для рассматриваемых в этом параграфе элементов и электродов характерно лишь то, что катионы и анионы, изменяя свой заряд, не выделяются на электродах и не появляются в растворе путем перехода вещества из электрода в раствор.

Очевидно, термин *окислительно-восстановительный* (элемент, электрод, потенциал) может быть отнесен к любому случаю, а не только к данному, более узкому. Следовало бы ввести специальный термин, но из-за отсутствия в настоящее время такового мы сохраняем исторически закрепившийся, хотя и слишком узко применяемый термин *окислительно-восстановительный* (элемент, цепь, электрод, потенциал).

В мировой литературе, в применении к потенциалам рассмотренного выше типа, нередко используется термин *редокспотенциал*, идентичный термину *окислительно-восстановительный*.

Таблица XX, 2. **Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах**

Электрод	Электродный процесс	φ, *в*
$Cr^{2+}, Cr^{3+} \mid Pt$	$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	−0,41
$Sn^{2+}, Sn^{4+} \mid Pt$	$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$	+0,15
$(ClO_3^- + 2OH^-)ClO_4^- \mid Pt$	$ClO_4^- + H_2O + 2e \rightleftarrows ClO_3^- + 2OH^-$	+0,36
$MnO_4^-, MnO_4^{2-} \mid Pt$	$MnO_4^- + e \rightleftarrows MnO_4^{2-}$	+0,564
$Fe^{2+}, Fe^{3+} \mid Pt$	$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$	+0,771
$Hg_2^{2+}, 2Hg^{2+} \mid Pt$	$2Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	+0,920
$Mn^{2+}, Mn^{4+}, (+4OH^-) \mid Pt$	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$Pb^{2+}, Pb^{4+}, (+4OH^-) \mid Pt$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
$Mn^{2+}, Mn^{3+} \mid Pt$	$Mn^{3+} + e \rightarrow Mn^{2+}$	+1,51
$PbO_2, PbSO_4 \mid Pt$	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
$Pb^{4+}, Pb^{2+} \mid Pt$	$Pb^{4+} + 2e \rightarrow Pb^{2+}$	~+1,7
$Co^{2+}, Co^{3+} \mid Pt$	$Co^{3+} + e \rightarrow Co^{2+}$	+1,82

В табл. XX, 2 приведены значения некоторых стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Правило знаков для них вытекает из рассмотренных раньше общих положений. Соединив какой-либо окислительно-восстановительный электрод со стандартным водородным и поместив последний слева, э. д. с. составленного таким образом элемента считают положительной, и следовательно, потенциал правого электрода положителен, если электрический ток в элементе

$$Pt,\ H_2 \mid HA \parallel Me^{n+},\ Me^{m+},\ aq \mid Pt$$

протекает слева направо, т. е. реакция на правом электроде идет с потреблением электронов и ион уменьшает положительный заряд, т. е. восстанавливается.

Окислительно-восстановительные потенциалы измеряют с помощью индифферентного платинового электрода. Так как в стандартном водородном электроде ток также подводится платиной, то электродные потенциалы этого типа не включают гальвани-потенциалов $Me_1|Me_2$. Если же при измерении окислительно-восстановительного потенциала использовать электрод из другого индифферентного металла, например золота, то электродный потенциал включит в себя гальвани-потенциал PtφAu контакта Pt/Au. При этом измеряемый суммарный электродный окислительно-восстановительный потенциал относительно стандартного водородного электрода остается неизменным, так как он соответствует тому же процессу перехода электрона от одного иона к другому. При замене платины золотом скачок на границе электрод|раствор изменится так, что дополнительный гальвани-потенциал Pt|Au будет компенсирован.

§ 10. Хингидронный электрод

Окислительно-восстановительные электроды могут быть составлены и на основе органических окислительно-восстановительных систем. Таких систем довольно много, но особый интерес представляет *хингидронный электрод*. Так называют платиновый электрод, погруженный в раствор хингидрона [молекулярное соединение хинона и гидрохинона $-C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$, которое в растворе частично диссоциирует на хинон и гидрохинон].

Присоединив к хингидронному электроду слева нормальный водородный электрод, получаем элемент, в котором протекает реакция

$$C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_4(OH)_2$$

а на правом электроде — реакция

$$C_6H_4O_2 + 2H_3O^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2 + 2H_2O$$

Очевидно, для последней реакции получим [см. стр. 499, уравнение (XIX, 3)] *

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{a_г}{a_х a_{H^+}^2}$$

$$E = \varphi_х = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} = \frac{RT}{2F} \ln K_p - RT \ln \frac{a_г}{a_х a_{H^+}^2} = \varphi_х'^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_х a_{H^+}^2}{m_г} \quad (XX, 29)$$

где E — э. д. с. элемента, составленного из нормального водородного и хингидронного электродов, равная $\varphi_х$ (потенциалу хингидронного электрода);

$m_х$ и $m_г$ — моляльности соответственно хинона и гидрохинона в растворе.

Так как концентрации этих соединений невелики, можно считать активности равными моляльностям. Обычно раствор насыщают хингидроном и одним из составляющих его соединений — гидрохиноном или хиноном. В этом случае (по закону действия масс) концентрации гидрохинона и хинона в растворе при данной температуре постоянны. Объединив члены с логарифмами постоянных величин $m_х$ и $m_г$ в общий постоянный коэффициент, получим выражение для $\varphi_{х,г}$ такого электрода ($z = 2$):

$$\varphi_{х,г} = \left(\varphi_х'^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_х}{m_г}\right) + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = \varphi_{х,г}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (XX, 30)$$

При 25 °С в растворе, насыщенном хингидроном и гидрохиноном, $\varphi_{х,г}^\circ = 0{,}6992$ *в*; зависимость $\varphi_{х,г}^\circ$ от температуры определяется уравнением

$$\varphi_{х,г}^\circ = 0{,}7177 - 7{,}4 \cdot 10^{-4} t \quad (XX, 31)$$

Хингидронный электрод легко приготовляется и удобен в работе. Если добавить в тот или иной раствор немного хингидрона и опустить в раствор платиновую проволоку, то быстро устанавливается постоянный и воспроизводимый потенциал, измерив который, можно определить активность ионов водорода (гидроксония) в растворе.

Хингидронным электродом нельзя пользоваться в щелочных растворах. Это объясняется тем, что гидрохинон является слабой кислотой; в щелочной среде он сильно диссоциирует и концентрация его в насыщенном растворе не является постоянной. Хингидронный электрод нельзя использовать также в присутствии сильных окислителей или восстановителей.

* Концентрация электронов в определенном металлическом электроде может считаться постоянной и соответствующий член в (XX, 29) включается в член $\varphi_х^\circ$.

Хингидронный электрод иногда рассматривают как водородный электрод, концентрация водорода в котором определяется равновесием

$$\underset{\text{хингидрон}}{C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{хинон}}{2C_6H_4O_2} + H_2$$

Водород, получившийся по этой реакции, адсорбируется на электроде и образует водородный электрод. Используя уравнение (XX, 23), можно вычислить давление газообразного водорода, находящегося в равновесии с таким водородным электродом:

$$\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

При $a_{H^+} = 1$ и 25 °С стандартный потенциал хингидронного электрода равен 0,699 *в*. Следовательно

$$0{,}699 = -\frac{0{,}0591}{2} \lg P_{H_2}; \quad P_{H_2} = 10^{-24} \text{ атм}$$

Величина 10^{-24} *атм* не отвечает давлению водорода, имеющему какое-либо реальное значение, и рассмотрение хингидронного электрода как водородного является чисто формальным.

§ 11.* Газовые электроды. Термодинамический расчет потенциала кислородного электрода

Мы уже рассматривали водородный электрод и элементы с участием этого электрода. Можно построить обратимый хлорный электрод на платине и составить газовый элемент

$$(-)\ Pt,\ H_2 \mid HCl,\ aq \mid Cl_2,\ Pt\ (+)$$

где токообразующим процессом является химическая реакция

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Cl_2 = H^+ + Cl^-$$

Измерив э. д. с. этого элемента, можно вычислить ΔG образования растворов HCl из газообразных элементов.

На обратимом кислородном электроде должна протекать электрохимическая реакция

$$O_2\ (г) \rightleftarrows O_2\ (\text{адсорбир. на Pt}) \overset{+2H_2O}{\rightleftarrows} 4OH^- - 4e$$

Измеряемый потенциал кислородного электрода отличается от того, который следовало бы ожидать на основании термодинамических данных ($E^\circ = 0{,}40$ *в*), так как обратимый кислородный электрод изготовить не удается *.

После приготовления кислородного электрода происходит сначала быстрое, а затем медленное увеличение потенциала, продолжающееся несколько дней; окончательная величина потенциала меньше вычисленной термодинамическим методом (см. ниже).

---

* Недавно удалось изготовить обратимый кислородный электрод для реакции $O_2 \rightarrow H_2O_2$ в щелочном растворе.

Приводимую в таблицах величину φ° для электрода $Pt, O_2 | OH^-$ вычисляют косвенным путем. Используя измеренные при высоких температурах константы равновесия реакции

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O \text{ (г)} \qquad \text{(I)}$$

после перехода от высоких температур к стандартной температуре 25 °С, получают

$$\Delta G_I^\circ = -54\,600 \text{ кал}$$

Эта величина соответствует статистически рассчитанным величинам энтропий участников реакции (I)

Для пересчета ΔG для реакции образования жидкой воды

$$H_2O \text{ (г)} \rightleftarrows H_2O \text{ (ж)} \qquad \text{(II)}$$

используем величины давления насыщенного пара воды

$$P_{25\,^\circ C} = 23{,}7 \text{ мм}; \quad \Delta G_{II}^\circ = +4{,}575T \lg p = +4{,}575 \cdot 298 \cdot \lg \frac{23{,}7}{760} = -2050 \text{ кал}$$

Комбинируя равновесия (I) и (II) (см. т. I, гл. VIII, § 11), сложив уравнения I и II, получим

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O \text{ (ж)} \qquad \text{(III)}$$

$$\Delta G_{III}^\circ = \Delta G_I^\circ + \Delta G_{II}^\circ = -56\,650 \text{ кал}$$

Можно найти величину ΔG_{III}° иначе, например путем комбинирования данных для равновесий

$$Hg + \frac{1}{2} O_2 = HgO \text{ (т) (давление диссоциации HgO)}$$

$$H_2 + HgO = H_2O \text{ (ж)} + Hg \text{ (э. д. с. соответствующего элемента)}$$

Среднее из различных данных для выражения (III): $\Delta G_{III}^\circ = -56\,700$ *кал*. Отсюда для газового элемента

$$(-)\, Pt,\ H_2 \mid HCl + aq \mid O_2,\ Pt\ (+)$$
$$1 \text{ атм} \qquad a = 1 \qquad 1 \text{ атм}$$

$$E = \varphi(O_2, H^+) = -\frac{\Delta G_{III}^\circ}{2F} = +\frac{56\,700}{2 \cdot 23062} = 1{,}229 \text{ в}$$

Однако в растворе HCl активность ионов OH^- определяется из постоянной (при 25 °С) в растворах средней концентрации величины $a_{H} a_{OH} = 1{,}008 \cdot 10^{-14}$. Следовательно, и для стандартного кислородного электрода

$$\begin{array}{l|l} OH^- & O_2,\ Pt \\ a_{OH^-} = 1 & 1 \text{ атм} \end{array}$$

имеем:

$$\varphi_{O_2,\,Pt}^\circ = \varphi_{O_2,\,Pt} + RT \ln a_{OH^-} = 1{,}229 + 0{,}05915 \cdot \lg 1{,}008 \cdot 10^{-14}$$

откуда

$$\varphi_{O_2,\,Pt}^\circ = 0{,}401 \text{ в}$$

§ 12.* Нормальные электродные потенциалы в неводных растворах

Значения стандартных потенциалов φ° в неводных электролитах отличаются от соответствующих значений в водных растворах. При сравнении величин φ° для определения электрохимических реакций в разных растворителях возникают большие трудности, связанные с наличием потенциалов на границах двух жидкостей. Поэтому точно измеримыми являются величины в любом растворителе, отнесенные к стандартному водородному электроду в том же растворителе, потенциал которого приравнивают нулю. Расчет величин φ° ведется совершенно так же, как и для водных растворов (см. § 6).

В табл. XX, 3 приведены стандартные потенциалы некоторых электродов в чистых метиловом и этиловом спиртах при 25 °С и в жидком аммиаке при —50 °С относительно нормального электрода, помещенного в те же растворители. Для сравнения приведены величины в водных растворах. Различия между потенциалами иные, но порядок расположения электродов в основном тот же самый, за некоторыми исключениями.

Таблица XX, 3. **Стандартные электродные потенциалы φ° в неводных растворителях, отнесенные к нормальному водородному электроду в том же растворителе (25 °С)**

Электрод	Стандартные электродные потенциалы, φ°, в					
	в H_2O	в HCOOH	в CH_3OH	в C_2H_5OH	в NH_3 (ж) при —50 °С	в CH_3CN
$Li^+ \mid Li$	—2,96	—3,48	—3,095	—3,04	—2,24	—3,23
$K^+ \mid K$	—2,92	—3,36	—2,920	—2,847	—1,98	—3,16
$Na^+ \mid Na$	—2,71	—3,42	—2,778	—2,675	—1,85	—2,87
$Rb^+ \mid Rb$	—2,93	—3,45	—	—	—1,93	—3,17
$Ca^{2+} \mid Ca$	—2,77	—3,20	—	—	—1,64	—2,75
$Zn^{2+} \mid Zn$	—0,76	—1,05	—0,74	—0,64	—0,53	—0,74
$H^+ \mid H_2$	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00	±0,00
$Cu^{2+} \mid Cu$	+0,52	—0,14	+0,490	+0,21	—	—0,28
$I^- \mid I_2$	+0,54	—	+0,357	+0,305	+1,43	+0,07
$Hg^{2+} \mid Hg$	+0,79	+0,18	+0,74	+0,76	+0,75	—
$Ag^{2+} \mid Ag$	+0,80	+0,17	+0,764	+0,749	+0,83	+0,58
$Br^- \mid Br_2$	+1,07	—	+0,837	+0,777	+1,83	+0,47
$Cl^- \mid Cl_2$	+1,34	+0,99	+1,116	+1,048	+2,03	+0,58

Вычисление стандартного потенциала электрода в неводном растворе по отношению к нормальному водородному электроду в водном растворе довольно сложно и связано, как было указано, с трудностями и проводится различными путями на основе условных допущений *.

* Например, В. А. Плесков предложил считать потенциал рубидиевого электрода одинаковым во всех растворителях. Н. А. Измайлов предлагает рассчитывать изменение изобарного потенциала (работу перехода иона из бесконечно разбавленного неводного в бесконечно разбавленный водный раствор и отсюда соответствующий скачок потенциала) по энергиям сольватации иона в двух растворах. Последнюю величину он рассчитывает из опытных данных для суммы двух ионов на основе экстраполяции величин к бесконечно малому обратному значению суммы радиусов ионов в ряду однотипных солей с общим ионом (см. гл. XXII, § 10, стр. 561).

ГЛАВА XXI

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЦЕПИ

§ 1. Классификация электрохимических элементов

Все электрохимические элементы разделяют по двум признакам.

1. По характеру суммарного процесса, лежащего в основе действия электрохимического элемента. Таким процессом может быть химический процесс или процесс выравнивания концентраций двух электролитов — растворов одного и того же вещества. По этому признаку все электрохимические элементы делятся на *химические* и *концентрационные*.

2. По наличию или отсутствию диффузионных или (более широко) жидкостных потенциалов. При наличии диффузионных потенциалов электрохимический элемент, или цепь, называется *цепью с переносом*; цепь, в которой диффузионные потенциалы отсутствуют, *называется цепью без переноса*.

Указанные свойства не связаны. В зависимости от сочетания перечисленных свойств можно получить электрохимические элементы четырех типов. Следует отметить, что элементы всех типов отличаются один от другого не по характеру электродных процессов, а по характеру суммарного процесса.

Термодинамические закономерности для химических и концентрационных элементов без переноса будут изложены в следующем параграфе, а затем мы рассмотрим различие между цепями с переносом и без переноса, т. е. роль диффузионных потенциалов. Некоторые особые группы электрохимических элементов, описываемые в дальнейшем, входят в изложенную классификацию. Отдельное их рассмотрение определяется лишь некоторым своеобразием фазового состояния или валентных переходов. Таковы, например, газовые цепи, где вещества электродов, вступающие в электродные реакции, находятся в газообразном состоянии и где существенную роль играет давление. Так называемые окислительно-восстановительные элементы (и электроды) являются химическими элементами. Основная классификация электрохимических элементов учитывает только два признака, о которых было сказано в начале этого параграфа.

§ 2. Концентрационные элементы

Концентрационным элементом называется элемент, в котором работа электрического тока получается при замыкании внешней цепи в процессе переноса вещества при самопроизвольном выравнивании концентрации между двумя электролитами — растворами одного и того же вещества или двумя металлическими растворами — электродами, или в процессе выравнивания давлений двух газовых электродов. В концентрационном элементе суммарный химический процесс отсутствует; для непосредственного необратимого выравнивания концентраций путем диффузии созданы затруднения конструкцией прибора, одновременно созданы условия для обратимого выравнивания, при котором максимальная полезная работа (ΔG) проявляется в форме работы электрического тока.

Обычный концентрационный элемент состоит из одинаковых металлических или газовых электродов, опущенных в электролиты различной концентрации (активности), содержащие какую-либо соль металла, из которого изготовлены электроды. Примером может служить элемент ($a' > a''$):

$$\underset{p_1}{(-)\,Pt,\ H_2} \mid \underset{a''}{HCl} \parallel \underset{a'}{HCl} \mid \underset{p_1}{H_2,\ Pt\,(+)} \qquad (а)$$

При работе концентрационного элемента оба электрода в совокупности не испытывают термодинамического изменения, так как равные количества водорода переходят в раствор на левом электроде и выделяются из раствора на правом. Одновременно в левом электролите количество HCl растет, а в правом — уменьшается. Таким образом, единственным результатом суммарного процесса является перенос растворенного вещества (HCl) из правого раствора в левый, т. е. из более концентрированного в более разбавленный. Этот процесс является самопроизвольным и поэтому сопровождается уменьшением изобарного потенциала. Посредством диффузии он может протекать необратимо без совершения работы; в элементе же он протекает обратимо, и получается работа электрического тока.

Подсчет максимальной работы переноса вещества осложняется скачком потенциала на границе двух растворов, который называется *диффузионным потенциалом*. Чтобы избежать появления диффузионного потенциала, заменим элемент (а) более сложной электрохимической цепью, поместив между двумя растворами HCl новый электрод, погруженный в свой раствор:

$$\underset{a''\ \ a''}{(-)\,Pt,\ H_2} \mid \underset{\varphi_1}{HCl} \parallel \underset{a'' < a'}{HCl,\ Hg_2Cl_2\ (т) \mid Hg \mid Hg_2Cl_2\ (т),\ HCl} \parallel \underset{a'\ \ a'}{HCl} \mid \underset{\varphi_4}{H_2,\ Pt\,(+)} \qquad (б)$$

Цепь состоит из двух элементов, которые включены один против другого и отличаются только концентрацией HCl в двух составляющих цепь элементах. На границах между двумя жидкими растворами, обозначенных в схеме (б) знаком ||, диффузионные потенциалы отсутствуют, так как соприкасающиеся растворы практически одинаковы по составу.

Так как электродные процессы в левой и правой половинах цепи одинаковы и противоположно направлены, единственным результатом действия цепи является перенос HCl из правого раствора в левый. Действительно, в обеих половинах цепи проходят следующие реакции (сопровождаемые переносом F кулонов электричества):

в правой половине

$$Hg + H^+Cl^-(a') = \frac{1}{2} Hg_2Cl_2\,(т) + \frac{1}{2} H_2$$

в левой

$$\frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} Hg_2Cl_2\,(т) = Hg + H^+Cl^-(a'')$$

Суммарный процесс:

$$H^+Cl^-(a') \longrightarrow H^+Cl^-(a'')$$

Подсчитаем изменение изобарного потенциала ΔG при переносе растворенного вещества из раствора, где активность его a', в раствор с активностью a''.

Переносятся 2 *г-иона* (H^+ и Cl^-):

$$-EF = \Delta G = (\mu''_+ - \mu'_+) + (\mu''_- - \mu'_-) =$$

$$= RT \ln \frac{a''_+}{a'_+} + RT \ln \frac{a''_-}{a'_-} = RT \ln \frac{a''_+ a''_-}{a'_+ a'_-} = 2RT \ln \frac{a''_\pm}{a'_\pm} \qquad \text{(XXI, 1)}$$

откуда

$$E = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm} \qquad \text{(XXI, 2)}$$

В более общем случае диссоциация идет по схеме

$$K\nu_+A\nu_- = \nu_+K^{z_+^+} + \nu_-A^{z_-^-}$$

где $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$.

Проведя рассуждения, аналогичные вышеизложенному, получим для цепи (б) выражение, подобное (XXI, 2):

$$E = \frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} RT \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm} = y\,RT \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm} \qquad \text{(XXI, 2а)}$$

где $y = (z_+ + z_-)/z_+ z_-$.

Таким образом, работа электрического тока в концентрационных цепях — это работа диффузионного процесса, который проводится обратимо путем разделения его на несколько (в нашем случае — четыре) различных по направлению обратимых электродных процессов. Каждый из этих процессов связан с определенной максимальной работой (убылью G), и лишь разность этих величин равна работе переноса растворенной соли.

Параллельно изложенному выводу э. д. с. цепи без переноса, основанному на рассмотрении только суммарного процесса переноса соли от a'' к a', можно составить э. д. с. этой цепи как сумму всех четырех электродных потенциалов [отмеченных в схеме (б) как φ_1, φ_2, φ_3 и φ_4]; потенциалы берутся с теми знаками, которые соответствуют расположению электрода в цепи, φ_2 и φ_3 рассматриваются как электроды второго рода, обратимые относительно Cl^-:

$$\varphi_1 = -\varphi_1^\circ - \frac{RT}{F} \ln a''_+(H^+)$$

$$\varphi_2 = +\varphi_2^\circ - \frac{RT}{F} \ln a''_-(Cl^-)$$

$$\varphi_3 = -\varphi_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln a'_-(Cl^-)$$

$$\varphi_4 = +\varphi_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln a'_+(H^+)$$

$$E = \sum \varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_+ a'_-}{a''_+ a''_-} = \frac{2RT}{F} \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm} \qquad \text{(XXI, 3)}$$

Как видно из уравнения (XXI, 1), измерение э. д. с. концентрационных элементов — очень удобный метод определения активности соли в растворе $'$, если в растворе $''$ она известна.

Примером концентрационного элемента иного типа является элемент с двумя водородными электродами, находящимися под разными давлениями, помещенными в растворы с одинаковыми активностями $(a''_\pm = a'_\pm)$. Его э. д. с. выражается уравнением

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{RT}{F} \ln \left(\frac{p''}{p'}\right)^{\frac{1}{2}} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p''}{p'} \qquad \text{(XXI, 4)}$$

Измерение величины E для элемента, в котором на одном из электродов давление водорода изменяется до 1000 *атм*, показало хорошую применимость приведенного простого уравнения до $p =$ $= 200$ *атм*. При более высоких давлениях вычисленное E меньше опытного. Очевидно, необходимо заменить p в уравнении (XXI, 4) термодинамической летучестью f, которая при высоких давлениях для водорода больше чем давление.

Концентрационные водородные элементы рассмотренного типа можно использовать для определения парциального давления водорода в смесях с инертными газами (азотом, аргоном и др.), т. е. для анализа газовых смесей.

Можно также изготовить концентрационные элементы, в которых электродами являются растворы (жидкие или твердые) одного и того же металла в другом, более положительном (например, ртутные амальгамы) с разными концентрациями. Эти электроды погружены в один общий электролит, которым может быть водный раствор или расплав (смесь расплавленных солей).

§ 3. Диффузионные потенциалы

Механизм возникновения диффузионного потенциала связан с диффузией ионов соли в растворе против градиента концентрации.

Применяя к диффузии ионов электролита в зоне градиента концентрации первый закон Фика и выражение для абсолютной подвижности ионов как скорости их при единичной напряженности поля, можно исключить величины коэффициента внутреннего трения для ионов и получить уравнение; связывающее коэффициент диффузии иона D_i с его подвижностью u_i или абсолютной подвижностью

$$D_i = \frac{RFu_i}{z_i F} = \frac{RFU_i}{z_i F^2} \qquad \text{(XXI, 5)}$$

Коэффициент диффузии растворенного вещества D можно выразить через подвижности и коэффициенты диффузии ионов, на которые это вещество диссоциирует:

$$D = \frac{2UV}{z_+ z_- F^2 (U+V)} = \frac{2D_i^+ D_i^-}{D_i^+ + D_i^-} \qquad \text{(XXI, 6)}$$

Ионы, обладающие большей подвижностью, диффундируют в более разбавленный раствор с бóльшей скоростью, и поверхность соприкосновения двух растворов заряжается знаком этих ионов со стороны более разбавленного раствора и обратным знаком — со стороны концентрированного. Образуется диффузный двойной электрический слой с соответствующим скачком потенциала. Возникающая разность потенциалов будет ускорять движение медленно движущегося иона и замедлять движение быстро движущегося, пока не наступит стационарное состояние, при котором скорости диффундирующих ионов сравняются и растворенное вещество начнет диффундировать как единое целое. Таким образом, дальнейшее взаимное удаление зарядов прекращается; разность потенциалов, установившаяся в пограничном слое между двумя растворами, носит название *диффузионного потенциала.*

Величину диффузионного потенциала как функцию концентрации можно определить в простейшем случае — при соприкосновении двух растворов одной и той же соли разной концентрации. Термодинамический метод позволяет определить э. д. с. концентра-

ционного элемента в целом с учетом диффузионного потенциала.

Рассмотрим перемещения ионов в концентрационном элементе ($a'' < a'$):

$$(-)\ \mathrm{Ag}\ |\ \underset{a''}{\mathrm{AgNO_3}}\ \|\ \underset{a'}{\mathrm{AgNO_3}}\ |\ \mathrm{Ag}\ (+)$$

При прохождении через элемент F кулонов электричества в левом полуэлементе, происходят следующие изменения: 1) растворяется 1 *г-экв* серебра; 2) переходит направо t_+ *г-экв* Ag^+; 3) поступает справа t_- *г-экв* NO_3^-. В сумме в левом полуэлементе появляются $1 - t_+ = t_-$ *г-экв* Ag^+ и t_- *г-экв* NO_3^-. Аналогичное рассмотрение показывает, что в правом полуэлементе за это время исчезает по t_- *г-экв* обоих ионов.

Таким образом, суммарный процесс состоит в переносе t_- *г-экв* двух ионов от активности a' к активности a''.

Изменение изобарного потенциала этого процесса в соответствии с общим выражением (XXI, 1):

$$\Delta G = t_- RT \ln \frac{a''_+}{a'_+} + t_- RT \ln \frac{a''_-}{a'_-} = t_- 2RT \ln \frac{a''_\pm}{a'_\pm} = -FE \qquad \text{(XXI, 7)}$$

$$E = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm} = 2\frac{V}{U+V} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm} \qquad \text{(XXI, 8)}$$

Тот же результат получается для цепи (а) (стр. 530), где t_- — число переноса Cl^- в растворе HCl. Если бы диффузионного потенциала не было, т. е. скорости ионов разного знака были бы одинаковы, то было бы $t_- = 0{,}5$ и $2t_- = 1$:

$$E_к = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_\pm}{a''_\pm} \qquad \text{(XXI, 8а)}$$

В этом случае э. д. с. концентрационного элемента с переносом (типа а) была бы равна величине E из уравнения (XXI, 2), но без множителя 2, имеющегося в уравнении (XXI, 2), так как в процессе, описываемом уравнением (XXI, 8а), на F кулонов электричества переносится по 0,5 *г-экв* ионов каждого сорта, а всего 1 *г-экв*.

Сравнивая еще раз выражения (XX, 2) и (XXI, 8), видим, что, хотя в цепи без переноса (б) наличие ртутно-каломельного электрода не отражается на характере суммарного химического процесса всей цепи, величина э. д. с. этой цепи по уравнению (XXI, 2) вдвое больше, чем та, которая имелась бы в цепи без ртутно-каломельного электрода, т. е. в цепи с переносом (а) [уравнение (XXI, 8а)], если бы в частном случае диффузионный потенциал отсутствовал (при $t_- = 0{,}5$). Дело в том, что в цепи типа (б) ион Cl^- переносится из одного раствора в другой путем растворения

и выделения в осадок твердой Hg_2Cl_2, и количество электричества F, переходящее от одного электрода к другому, эквивалентно переносу из одного раствора в другой только грамм-иона H^+, фактическая же работа переноса H^+Cl^- вдвое больше.

Представив э. д. с. элемента как сумму собственно концентрационной э. д. с. $E_к$ и диффузионного потенциала $E_д$

$$E = E_к + E_д$$

получим

$$E_д = E - E_к = \left(2\frac{V}{U+V} - 1\right)\frac{RT}{F}\ln\frac{a'_\pm}{a''_\pm} \qquad \text{(XXI, 9)}$$

или

$$E_д = (2t_- - 1)\frac{RT}{F}\ln\frac{a'_\pm}{a''_\pm} \qquad \text{(XXI, 10)}$$

Если $V > U$, т. е. подвижность аниона больше подвижности катиона, то $E_д > 0$, т. е. диффузионный потенциал прибавляется к разности электродных потенциалов. Если же $V < U$, то диффузионный потенциал имеет обратный знак относительно $E_к$ и вычитается из электродного потенциала. Величина $E_д$ невелика; для растворов, отношение концентраций которых равно 10, значение $E_д$ находится в пределах ± 30 *мв* при $t_- = 0{,}20 \div 0{,}70$. Для KCl числа переноса близки к 0,5 и при $m'_\pm : m''_\pm = 10 : 1$ величина $E_д = 1$ *мв*.

Мы нашли выражение для диффузионного потенциала на границе двух растворов одной соли разной концентрации. Другой частный случай — это граница между двумя растворами одинаковой концентрации разных солей с общим ионом. В этом случае диффузионный потенциал возникает вследствие различия в подвижностях разных ионов в двух растворах. Диффузионный потенциал на такой границе выражается формулой:

$$E_д = \frac{RT}{F}\ln\frac{U_1 + V_1}{U_2 + V_2} \qquad \text{(XXI, 11)}$$

Более общая формула для диффузионных потенциалов в смешанных растворах выведена Гендерсоном. Он предположил, что в диффузном слое состав смешанного раствора линейно связан с расстоянием от границы раздела. Исходя из этого, Гендерсон получил уравнение

$$E_д = \frac{RT}{F}\frac{(U' - V') - (U'' - V'')}{(U'_1 - V'_1) - (U''_1 - V''_1)}\ln\frac{U'_1 + V'_1}{U''_1 + V''_1} \qquad \text{(XXI, 12)}$$

где

$$U' = \sum m_i U'_i;$$

$$V' = \sum m_i V'_i;$$

$$U'_1 = \sum z_i m_i U'_i;$$

$$V'_1 = \sum z_i m_i V'_i$$

и такие же обозначения для раствора ″.

Во всех рассмотренных случаях число переноса t_- считалось не зависящим от концентрации. Если учитывать зависимость чисел переноса от концентрации, то можно получить дифференциальные уравнения диффузионного потенциала. Рассмотрим простой случай, когда соприкасаются два раствора одной и той же соли. Представим себе зону переменной концентрации, разделенную на тонкие параллельные слои; в пределах каждого слоя концентрация i-того иона изменяется на dm_i, а активность — на da_i. При прохождении через один тонкий слой 1 *фарадея* электричества в одном направлении переносятся t_+ *г-экв* катионов, а в другом направлении — t_- *г-экв* аионов. При этом ионы каждого сорта изменяют свой химический потенциал на $d\mu_i = RTd \ln a_i$. Изменение изобарного потенциала dG при переносе ионов всех сортов через тонкий слой зоны переменной концентрации составляет:

$$dG = \sum t_{+i} RTd \ln a_{+i} - \sum t_{-i} RT \ln a_{-i}$$

Суммарное изменение ΔG для всего диффузионного слоя:

$$\Delta G = -FE_д = RT \int_{m_1}^{m_i} \left(\sum_i t_{+i} d \ln a_{+i} - \sum_i t_{-i} d \ln a_{-i} \right) \qquad \text{(XXI, 13)}$$

Для бинарного электролита уравнение (XXI, 13) упрощается:

$$E_д = \frac{RT}{F} \int_{m_1}^{m_2} t_+ d \ln a_+ - \frac{RT}{F} \int_{m_1}^{m_2} t_- d \ln a_- \qquad \text{(XXI, 13а)}$$

Если привести в соприкосновение два электролита, в которых растворителями являются разные жидкости, то различие в свойствах этих жидкостей вызовет появление дуффузионного потенциала, величина которого не подчиняется рассмотренным уравнениям.

Электрохимические цепи с диффузионными потенциалами, на величину э.д.с. которых влияют числа переноса, называются *цепями с переносом*. Наличие диффузионных потенциалов, точно рассчитать которые в общем случае невозможно и для точного расчета которых даже в более простых частных случаях необходимо знать числа переноса как функции концентрации, затрудняет использование концентрационных цепей типа (а) (стр. 530) для расчета активностей растворенных солей. Поэтому очень важно осуществлять концентрационные цепи без диффузионных потенциалов, т. е. цепи без переноса [типа (б)].

При измерениях невысокой точности можно существенно снизить диффузионный потенциал на границе двух растворов, включив между ними так называемый *солевой мостик*, т. е. концентрированный электролит, например крепкий раствор KCl или NH_4NO_3. Резкое уменьшение диффузионного потенциала в этом случае связано с тем, что ионы концентрированного раствора проводят практически весь ток в зонах соприкосновения, а числа переноса указанных солей близки к 0,5.

Кроме того, один диффузионный потенциал на первоначальной границе заменяется при введении солевого мостика двумя потен-

циалами меньшей величины. К тому же эти два потенциала часто оказываются противоположными по знаку.

С этой же целью используется и введение индифферентной соли во все растворы цепи. Для точных измерений необходимо пользоваться цепями без переноса.

§ 4.* Жидкостные потенциалы

Если соприкасаются два электролита с различными несмешивающимися растворителями, то на границе отмечается скачок потенциала, свойства которого отличаются от свойств диффузионного потенциала (описанного выше, см. гл. XXI, § 3, стр. 533). Последний исчезает после того, как процесс диффузии ионов через поверхность соприкосновения прекращается и концентрация ионов выравнивается. При соприкосновении различных несмешивающихся растворителей устанавливается (после достижения равновесия распределения сосуществующих жидких растворов) постоянный равновесный жидкостный потенциал *.

Так, в электрохимическом элементе

$$\underset{\varphi_1}{\text{Pt, H}_2\,|\,\text{HCl}\,(m_1)}\,\|\,\underset{\varepsilon}{\text{HCl}\,(m_2)}\,|\,\underset{\varphi_2}{\text{H}_2,\ \text{Pt}} \qquad \text{(I)}$$

вода фенол

на границе вода — фенол возникает скачок потенциала ε, а э. д. с. элемента в целом должна быть равной сумме трех скачков:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 + \varepsilon \qquad \text{(XXI, 14)}$$

Потенциалы водородных электродов в водном и фенольном растворах HCl соответственно выражаются уравнениями

$$\varphi_1 = \varphi_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}\,(\text{в}) \qquad \text{(XXI, 15)}$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}\,(\text{ф}) \qquad \text{(XXI, 16)}$$

где ε — жидкостный потенциал (разность потенциалов между двумя несмешивающимися растворами); a_{H^+} (в) и a_{H^+} (ф) — активности H^+ в водиом и фенольном растворах $(\varphi_1^\circ \neq \varphi_2^\circ)$.

Поскольку скачок ε устанавливается после достижения равновесия распределения между двумя жидкостями, суммарная э. д. с. E равна нулю, так как перенос вещества из одной фазы в другую не связан с убылью изобарного потенциала. Тогда из уравнений (XXI, 14), (XXI, 15) и (XXI, 16) при условии, что $E = 0$, получаем

$$\varepsilon = \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi_2^\circ - \varphi_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}\,(\text{ф})}{a_{H^+}\,(\text{в})} = k + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}\,(\text{ф})}{a_{H^+}\,(\text{в})} \qquad \text{(XXI, 17)}$$

Величина k равна разности стандартных потенциалов между двумя электродами, которые различаются лишь тем, что они погружены в растворы с разными растворителями, но с такими концентрациями, чтобы в каждом растворе активность a равнялась единице. Абсолютное значение величины k измерить невозможно.

---

* Можно называть жидкостными потенциалы на границах соприкосновения двух любых растворов. Частным видом жидкостных потенциалов являются диффузионные потенциалы двух электролитов в одном растворителе.

Можно построить электрохимические цепи, суммарная э. д. с. которых в первом приближении определяется разностью двух жидкостных потенциалов. Такова, например, цепь

$$\underset{\text{вода}}{\overset{\text{I}}{\mathrm{Hg}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2}\,(\text{т}),\ \mathrm{HCl}\,(m_1)}}\,\|\,\underset{\varepsilon'\ \text{фенол}}{\overset{\text{II}}{\mathrm{HCl}\,(m_2)}}\,\|\,\underset{\text{фенол}}{\overset{\text{III}}{\mathrm{HCl}\,(m_3)}}\,\|\,\underset{\varepsilon''\ \text{вода}}{\overset{\text{IV}}{\mathrm{HCl}\,(m_4)}}\,\|\,\underset{\text{вода}}{\overset{\text{V}}{\mathrm{HCl}\,(m_1)}},\quad \overset{\text{VI}}{\mathrm{Hg_2Cl_2}\,(\text{т})\,|\,\mathrm{Hg}} \qquad \text{(II)}$$

Потенциалы I и VI равны по величине и обратны по знаку. Если учесть, что диффузионные потенциалы III и V обычно невелики, то э. д. с. цепи определяется в основном жидкостными потенциалами на границах II и IV (ε' и ε'') с точностью до значений диффузионных потенциалов III и V:

$$E = \varepsilon' - \varepsilon'' = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{H^+}}(2)}{a_{\mathrm{H^+}}(1)} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{H^+}}(3)}{a_{\mathrm{H^+}}(4)} \qquad \text{(XXI, 18)}$$

Поскольку коэффициенты активности отдельных ионов термодинамически неопределимы, часто вместо них используют средние коэффициенты активности электролита в целом. Например, условно полагают, что

$$\gamma'_{\mathrm{H^+}} = \gamma_{\pm\,\mathrm{HCl}}$$

Отсюда следует

$$a_{\mathrm{H^+}} = \gamma'_{\mathrm{H^+}} m_{\mathrm{H^+}} = \gamma'_{\pm\,\mathrm{HCl}} m_{\mathrm{H^+}} \qquad \text{(XXI, 19)}$$

Вставляя это равенство в уравнение (XXI, 18), получаем для э. д. с. элемента (II) в целом

$$E = \varepsilon' - \varepsilon'' = \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{\mathrm{H_+}}(2)\,\gamma'_{\pm\,\mathrm{HCl}}(2)}{m_{\mathrm{H^+}}(1)\,\gamma'_{\pm\,\mathrm{HCl}}(1)} - \frac{RT}{F}\ln\frac{m_{\mathrm{H^+}}(3)\,\gamma'_{\pm\,\mathrm{HCl}}(3)}{m_{\mathrm{H^+}}(4)\,\gamma'_{\pm\,\mathrm{HCl}}(4)} \qquad \text{(XXI, 20)}$$

§ 5.* Мембранные равновесия

Особый вид электрохимического равновесия между двумя жидкими фазами (электролитами), разделенными мембраной, может возникнуть в тех случаях, когда мембрана непроницаема для некоторых из ионов, на которые диссоциируют растворенные вещества. Так, многие мембраны непроницаемы для больших органических ионов, например для ионов кислот с большим молекулярным весом. Равновесия этого типа могут характеризоваться как разностью электрических потенциалов, так и разностью гидростатических давлений по обе стороны мембраны. Подобные равновесия называются мембранными *.

Рассмотрим простейший пример мембранного равновесия для водных растворов $\mathrm{Me^+R^-}$ (раствор *a*) и $\mathrm{Me^+A^-}$ (раствор *b*), разделенных мембраной, которая проницаема для растворителя, катиона $\mathrm{Me^+}$ и аниона $\mathrm{A^-}$ и непроницаема для аниона $\mathrm{R^-}$. Исходное состояние изображено на схеме *I* (рис. XXI, 1) (m_i — моляльности ионов). Очевидно, в этой неравновесной системе должна происходить диффузия MeA сквозь мембрану справа налево до достижения равновесия, ко-

* Нередко они называются также *доннановскими равновесиями* по имени Доннана, который первым исследовал термодинамические закономерности соответствующих явлений.

тором соответствует переход x *моль* MeA. Концентрации (*моляльности*) ионов при равновесии указаны на схеме *II* (рис. XXI, 1).

Рассмотрим условия равновесия между двумя частями (a) и (b) системы (см. рис. XXI, 1). Пусть при наличии равновесия между (a) и (b) концентрации Me^+, A^- и R^- по обе стороны мембраны достигают значений, указанных в схеме II, а давления в двух частях системы имеют значения $p^{(a)}$ и $p^{(b)}$, т. е. на мембране M имеется равновесный скачок давления $p^{(a)} - p^{(b)}$, называемый осмотическим давлением π раствора (a) относительно раствора (b). Кроме того, может образоваться мембранный скачок электрического потенциала.

Пусть парциальные объемы растворителя и ионов Me^+ и A^- не зависят от давления и состава раствора. Тогда переход растворителя или ионов Me^+ и A^- сквозь мембрану не будет вызывать суммарного изменения объема системы. В этом случае можно использовать для исследования равновесного состояния изохорный потенциал $F = f(V, T, x)$, полный дифференциал которого при равновесии должен равняться нулю.

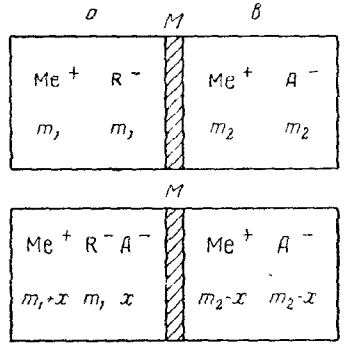


Рис. XXI, 1. Схема мембранного равновесия:
I — начальное состояние; *II* — равновесное состояние.

Перенос 1 *моль* нейтрального растворителя сквозь мембрану со *скачком электрического потенциала* не *связан* с изменением изохорного потенциала. Градиент давления следует учесть. Интегрируя уравнение (VII, 34а) (см. т. I, гл. VII) в пределах от $p^{(b)}$ до $p^{(a)}$, получаем

$$p^{(a)} - p^{(b)} = \pi = -\frac{RT}{\bar{v}_1} \ln \frac{a_1^{(a)}}{a_1^{(b)}} \qquad \text{(XXI, 21)}$$

где $\bar{v}_1 = \bar{v}_1^{(a)} = \bar{v}_1^{(b)}$ — парциальный объем растворителя в растворе, не зависящий от давления и состава раствора.

Рассматривая переход ионов Me^+ и A^- сквозь мембрану при равновесии, мы должны учесть градиент электрического потенциала. В этом случае (при отсутствии скачка давления) для проходящих сквозь мембрану ионных компонентов имеется равенство не химических потенциалов μ_i, а электрохимических потенциалов $\bar{\mu}_i$ (см. т. I, гл. V, уравнение V, 14а):

$$\bar{\mu}_+^{(a)} = \bar{\mu}_+^{(b)}; \quad \bar{\mu}_-^{(a)} = \bar{\mu}_-^{(b)} \qquad \text{(XXI, 22)}$$

где

$$\bar{\mu}_+^{(a)} \equiv \mu_+^{(a)} + \psi^{(a)}F; \quad \bar{\mu}_-^{(a)} \equiv \mu_-^{(a)} - \psi^{(a)}F$$
$$\bar{\mu}_+^{(b)} \equiv \mu_+^{(b)} + \psi^{(b)}F; \quad \bar{\mu}_-^{(b)} \equiv \mu_-^{(b)} - \psi^{(b)}F$$

Учитывая осмотическое давление, получаем условия равновесия для переноса dn_+ катиона или dn_- аниона:

$$dF_+ = \pi\, d\bar{v}_+ + \left(\bar{\mu}_+^{(a)} - \bar{\mu}_+^{(b)}\right) dn_+ = 0$$
$$dF_- = \pi\, d\bar{v}_- + \left(\bar{\mu}_-^{(a)} - \bar{\mu}_-^{(b)}\right) dn_- = 0 \qquad \text{(XXI, 23)}$$

или, учитывая (XXI, 22):

$$dF_+ = \pi\bar{v}_+\, dn_+ + \left(\mu_+^{(a)} - \mu_+^{(b)}\right) dn_+ + \varphi_m F\, dn_+ = 0$$
$$dF_- = \pi\bar{v}_-\, dn_- + \left(\mu_-^{(a)} - \mu_-^{(b)}\right) dn_- - \varphi_m F\, dn_- = 0 \qquad \text{(XXI, 24)}$$

или, наконец, подставляя в уравнения (XXI, 24) выражения для химических потенциалов через активности

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+; \quad \mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_-$$

получаем

$$\pi \bar{v}_+ + RT \ln \frac{a_+^{(a)}}{a_+^{(b)}} + \varphi_m F = 0$$
$$\pi \bar{v}_- + RT \ln \frac{a_-^{(a)}}{a_-^{(b)}} - \varphi_m F = 0 \qquad \text{(XXI, 25)}$$

где $\varphi_m = \psi^{(a)} - \psi^{(b)}$ — „мембранный" потенциал.

Складывая уравнения (XXI, 25), получаем

$$\pi (v_+ + v_-) + RT \ln \frac{a_+^{(a)} a_-^{(a)}}{a_+^{(b)} a_-^{(b)}} = 0 \qquad \text{(XXI, 26)}$$

Сравним это уравнение с (XXI, 21) и, исключив π, получим

$$\ln \frac{a_+^{(a)} a_-^{(a)}}{a_+^{(b)} a_-^{(b)}} \cdot \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_+ + \bar{v}_-} = \ln \frac{a_1^{(a)}}{a_1^{(b)}}$$

или

$$\frac{a_+^{(a)} a_-^{(a)}}{a_+^{(b)} a_-^{(b)}} = \left(\frac{a_1^{(a)}}{a_1^{(b)}} \right)^{\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_+ + \bar{v}_-}} \qquad \text{(XXI, 27)}$$

Рассмотрим предельно разбавленные растворы, для которых активности равны моляльностям, и $a_1^{(a)} \approx a_1^{(b)}$. При этих условиях из (XXI, 27) находим:

$$m_+^{(a)} m_-^{(a)} = m_+^{(b)} m_-^{(b)} \qquad \text{(XXI, 28)}$$

Используя величины, характеризующие равновесие в части (*a*) системы на рис. XXI, 1 (схема II), получаем из (XXI, 28): *

$$(m_1 + x) = (m_2 - x)^2$$

или

$$x = \frac{m_2^2}{m_1 + 2m_2} \qquad \text{(XXI, 29)}$$

Если оба раствора предельно разбавлены и $a_1^{(a)} = a_1^{(b)}$, то осмотическое давление раствора (*a*) относительно (*b*) должно равняться нулю [см. уравнение (XXI, 21)]. Однако при конечных, пусть малых концентрациях это равенство, строго говоря, не соблюдается. Чтобы найти осмотическое давление в разбавленном растворе, подставим в (XXI, 21) активности растворителя, пропорциональ-

* В форме (XXI, 29) закон мембранного равновесия был выведен Доннаном (1911) и проверен для растворов конго красного, где R^- — $(C_{32}H_{22}N_6S_2O_6)_2^-$.

ные мольным долям его $x_1^{(a)}$ и $x_1^{(b)}$ [см. т. I, уравнение (VI, 26а)]

$$\frac{a_1^{(a)}}{a_1^{(b)}} \approx \frac{x_1^{(a)}}{x_1^{(b)}} = \frac{\dfrac{1000}{M_1} + m_+^{(b)} + m_-^{(b)}}{\dfrac{1000}{M_1} + m_+^{(a)} + m_-^{(a)} + m_R^{(a)}} \qquad \text{(XXI, 30)}$$

где m_R — моляльность аниона R^-.

Подставив величины моляльностей для частей (*a*) и (*b*) в схеме II рис. XXI, 1 и разделив числитель и знаменатель (XXI, 30) на $1000/M_1$, найдем:

$$\frac{a_1^{(a)}}{a_1^{(b)}} \approx \frac{m_1^{(a)}}{m_1^{(b)}} = \frac{1 + \dfrac{2(m_2 - x)}{\dfrac{1000}{M_1}}}{1 + \dfrac{2(m_1 - x)}{\dfrac{1000}{M_1}}} = \frac{1 + C_2}{1 + C_1} \qquad \text{(XXI, 31)}$$

Возвращаясь к уравнению (XXI, 21), подставляем в него $a_1^{(a)}/a_1^{(b)}$ из (XXI, 31); разлагаем $\ln(1 + C_2)$ и $\ln(1 + C_1)$ в ряд и ограничиваемся первыми членами разложения:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{v}_1} \ln \frac{1 + C_2}{1 + C_1} = -\frac{RT}{\bar{v}_1}(C_2 - C_1) = -\frac{RT}{\bar{v}_1} \frac{2(m_2 - x - m_1 - x)}{\dfrac{1000}{M_1}} \qquad \text{(XXI, 32)}$$

или

$$\pi = -\frac{2RTM_1}{1000\bar{v}_1}(m_2 - m_1 - 2x) \qquad \text{(XXI, 32)}$$

Подставим в (XXI, 32) для разбавленного раствора $M_1/\bar{v}_1 = \rho^\circ$ (плотность чистого растворителя) и x из (XXI, 29), после преобразования получим

$$\pi = \frac{2RT\rho^\circ}{1000} \cdot \frac{(m_1 + m_2)\, m_1}{m_1 + 2m_2} \qquad \text{(XXI, 33)}$$

При величинах m_1 и m_2 порядка 0,001 в водных растворах ($\rho^\circ = 1$ *г/см*^{3}, $R = 82{,}05$ *см*$^3 \cdot$ *атм/моль* $\cdot$ *град*) находим $\pi \approx 0{,}03$ *атм* ≈ 27 *мм рт. ст.*

Чтобы найти равновесное значение мембранного потенциала φ_m в разбавленном растворе, следует вернуться к уравнениям (XXI, 25), приравнять величины активностей a_+ и a_- моляльностям m_+ и m_- и подставить значения моляльностей из схемы II рис. XX, 1:

$$\pi\bar{v}_+ + RT \ln \frac{m_1 + x}{m_2 - x} + \varphi_m F = 0 \qquad \text{(XXI, 34)}$$

$$\pi\bar{v}_- + RT \ln \frac{x}{m_2 - x} - \varphi_m F = 0$$

Вставим равновесное значение x (по XXI, 29):

$$\pi\bar{v}_+ + RT \ln \frac{m_1 + m_2}{m_2} + \varphi_m F = 0 \qquad \text{(XXI, 35)}$$

$$\pi\bar{v}_- + RT \ln \frac{m_1 + m_2}{m_2} - \varphi_m F = 0$$

Отсюда

$$\varphi_m = -\frac{RT}{F}\ln\frac{m_1+m_2}{m_2}+\frac{\pi\bar{v}_+}{F} \qquad \text{(XXI, 36)}$$

$$\varphi_m = -\frac{RT}{F}\ln\frac{m_1+m_2}{m_2}-\frac{\pi\bar{v}_-}{F}$$

Первые члены правой части уравнений (XXI, 36) равны. Вторые члены различны по величине ($\bar{v}_+ \neq \bar{v}_-$) и по знаку. Это различие связано с упрощениями при выводе равновесного значения x по (XXI, 33) для разбавленного раствора и с неучетом взаимного влияния величины π и φ_m. Член $\pi\bar{v}_+/F$ (или $\pi\bar{v}_-/F$) при $m_1 = m_2 = 0{,}001$ очень мал. Как было найдено выше, в этом случае $\pi = 0{,}03$ *атм*. Положим $\bar{v}_+ = \bar{v}_- = 0{,}05$ *л*. Так как $F = 23\,060$ *кал/в* $= 920$ *атм · л/в*, то $\pi\bar{v}_+/F = +0{,}03 \cdot 0{,}050/920 = 2 \cdot 10^{-6}$ *в*. Логарифмические члены уравнений (XXI, 36) равны в нашем примере 0,156 *в*.

Таким образом, мембранная разность потенциалов равна в простейшем случае (когда можно пренебречь осмотическим давлением) э. д. с. концентрационной цепи относительно катионов или анионов, проникающих сквозь мембрану.

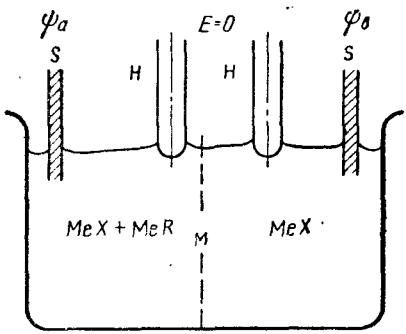


Рис. XXI, 2. Схема измерения мембранного потенциала:
M — мембрана; *H* — водородные элементы; *S* — солевые мостики.

Если специальные устройства, необходимые для создания и поддержания осмотического давления, отсутствуют, то член $\pi\bar{v}/F$ в уравнениях (XXI, 36) пропадает. Скачок потенциала на мембране будет практически тем же, что и при наличии π, например, в рассмотренном нами выше числовом примере. Однако система в этом случае не находится в полном равновесии, так как растворитель в растворах (*a*) и (*b*) имеет различные активности, не компенсированные разностью давлений; растворитель будет проходить сквозь мембрану справа налево, смещая ионное равновесие.

На рис. XXI, 2 изображена установка для измерения мембранного потенциала между растворами, где $X^- = Cl^-$. Буквами H обозначены водородные электроды, погруженные в растворы, которые разделены мембраной M. Измеряемая разность потенциалов этих электродов равна нулю после достижения мембранного равновесия, а фактическая разность потенциалов компенсируется мембранным потенциалом. Пара электродов H служит таким образом индикатором достижения равновесия между левым и правым растворами (см. рис. XXI, 2) или между растворами (*a*) и (*b*) (см. рис. XX, 1 схема II) через мембрану. Одинаковые каломельные электроды, соединенные солевыми мостиками *S* с двумя растворами, где концентрации Cl^- (X^-) находятся в отношении $m_2/(m_1+m_2)$, дают возможность измерить э. д. с. концентрационной цепи относительно X^-, т. е. мембранный потенциал φ_m (см. уравнения XXI, 36).

Мембранные равновесия имеют большое значение при изучении растворов высокополимеров. В т. I (гл. VII, § 14, стр. 243) был рассмотрен метод определения молекулярного веса высокополимера путем измерения осмотического давления раствора. Однако изложенные там закономерности справедливы только для растворов веществ, электролитически не диссоциирующих, или для растворов, тщательно очищенных от ионов низкомолекулярных веществ. В общем случае следует пользоваться уравнением (XXI, 28) и учесть также валентность z иона R. При введении z мы получаем из (XXI, 28) вместо выражения (XXI, 29)

уравнение

$$x = \frac{m_2^2}{zm_1 + 2m_2}$$

$$\pi = \frac{RT\rho^\circ}{1000} \cdot \frac{m_1 [z(z+1)m_1 + 2m_2]}{zm_1 + 2m_2} \qquad \text{(XXI, 37)}$$

При $m_1 \gg m_2$ получим

$$\pi = \frac{RT\rho^\circ}{1000}(z+1)m_1$$

При $m_1 \ll m_2$

$$\pi = \frac{RT\rho^\circ}{1000} 2m_1$$

Измеренное осмотическое давление в обоих крайних случаях соответствует концентрации высокополимера, поэтому, зная осмотическое давление, можно определить молекулярный вес высокополимера (если известно z).

Существенное значение мембранные равновесия имеют при исследовании коллоидных растворов, в которых коллоидная частица, несущая заряд z того или другого знака, играет роль иона R. Обычно к коллоидным растворам и при больших разведениях неприменимы законы, справедливые для предельно разведенных растворов. Исследуя осмотическое давление и мембранные потенциалы коллоидных растворов, можно выяснить зависимость числа ионов разных знаков, адсорбированных на поверхности коллоидной частицы, от концентрации и природы ионов в растворе.

§ 6.* Стеклянный электрод

В цепях, подобных цепи II (см. стр. 538), можно заменить фенольный раствор тонкостенной стеклянной мембраной, которая содержит ионы H^+ и достаточно тонка, чтобы иметь некоторую электропроводность, позволяющую проводить измерения э. д. с. цепи.

В реакции на поверхности стеклянной мембраны электроны не участвуют, и перенос электричества через границу обеспечивается переходом H^+ (и других катионов) из жидкого раствора в стекло или обратно. На обеих границах мембраны с растворами (поверхности $'$ и $''$) устанавливаются скачки потенциала, определяемые составом стекла и раствора:

$$\varphi'_{ст} = \varphi'^0_{ст} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+}}{a'_{H^+ ст}} \qquad \text{(XXI, 38а)}$$

$$\varphi''_{ст} = \varphi''^0_{ст} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{H^+}}{a''_{H^+ ст}} \qquad \text{(XXI, 38б)}$$

Разность скачков потенциала на поверхности мембраны принято называть *потенциалом стеклянного электрода* ($\varphi_{ст}$):

$$\varphi'_{ст} - \varphi''_{ст} = \varphi_{ст} = \varphi'^0 - \varphi''^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{H^+ ст}}{a'_{H^+ ст}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_{H^+}}{a''_{H^+}} \qquad \text{(XXI, 39)}$$

Поверхности стеклянной мембраны не вполне тождественны (особенно в связи с их кривизной) и даже при равенстве активностей ионов водорода в

растворах по обе стороны мембраны $\left(a''_{H^+} = a'_{H^+}\right)$ и, по-видимому, также при равенстве $a''_{H^+ ст} = a'_{H^+ ст}\varphi_{ст}$ не равен нулю. Таким образом:

$$\varphi'^0 - \varphi''^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{H^+ ст}}{a'_{H^+ ст}} = \varphi_{ас} \neq 0$$

Величина $\varphi_{ас}$ называется потенциалом асимметрии.

Ионы водорода в растворе и ионы металлов, особенно щелочных, в стекле способны вступать в реакцию обмена:

$$H^+_{ст} + Me^+ = H^+ + Me^+_{ст}$$

Константа равновесия этого обмена

$$K_{обм} = \frac{a_{H^+} a_{Me^+ ст}}{a_{H^+ ст} a_{Me^+}}$$

обычно очень велика *: $K_{обм} = 10^{10} - 10^{14}$.

Поскольку ионы H^+ и Me^+ в стекле замещают друг друга, можно в качестве первого предположения принять

$$a_{H^+ ст} + a_{Me^+ ст} = \text{const} = a$$

где a — постоянно для стекла данного состава.

Тогда

$$K_{обм} = \frac{a_{H^+}(a - a_{H^+ ст})}{a_{H^+ ст} a_{Me^+}} \qquad \text{(XXI, 40)}$$

Решим (XXI, 40) относительно $a_{H^+ ст}$:

$$a_{H^+ ст} = \frac{K_{обм} a a_{H^+}}{K_{обм} a_{H^+} + a_{Me^+}} = \frac{a a_{H^+}}{a_{H^+} + \left(\frac{a_{Me^+}}{K_{обм}}\right)}$$

Поделив обе части этого уравнения на a_{H^+}, перевернем полученное отношение и вставим отношение $\frac{a_{H^+}}{a_{H^+ ст}}$ в уравнения (XXI, 38). Получим:

$$\varphi'_{ст} = \varphi'^0_{ст} + \frac{RT}{F} ln \frac{a'_{H^+} + \frac{a'_{Me^+}}{K_{обм}}}{a} \qquad \text{(XXI, 41)}$$

и то же для раствора ″.

* Значения $K_{обм}$ для различных стекол весьма различны: от 10^3 для алюмосиликатных стекол (pH $\geqslant$ 3) до 10^{16} для некоторых силикатных стекол, дающих возможность измерять pH в щелочных растворах вплоть до нормальной концентрации.

Очевидно, что в кислых и слабощелочных растворах

$$a_{H^+} \gg \frac{a_{Me^+}}{K_{обм}}$$

и поверхность стеклянной мембраны действует как водородный электрод:

$$\varphi'_{ст} = \left(\varphi'^{0}_{ст} - \frac{RT}{F} \ln a\right) + \frac{RT}{F} \ln a'_{H^+} = A' + B' \ln a_{H^+} \qquad (XXI, 42)$$

и то же для потенциала $\varphi''_{ст}$.

Определяя разность скачков потенциала на двух поверхностях стеклянного электрода $\varphi_{ст} = \varphi'_{ст} - \varphi''_{ст}$ (потенциал стеклянного электрода), мы можем по (XXI, 42) найти a'_{H^+}/a''_{H^+} в двух растворах по обе стороны мембраны и, если a''_{H^+} известно, найти неизвестную величину a'_{H^+} в исследуемом растворе. Величина $A = A' - A''$ в уравнениях (XXI, 42) находится путем калибрования стеклянного электрода по раствору с известной величиной a_{H^+}.

В сильнощелочных растворах (pH > 12) $a_{H^+} < a_{Me^+}/K_{обм}$ и уравнение (XXI, 41) приобретает вид

$$\varphi'_{ст} = A' + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Me^+}}{K_{обм}} = C' + \frac{RT}{F} \ln a_{Me^+}$$

Если ион Me^+ — это катион в растворе щелочи, то

$$a_{Me^+} \approx a_{OH^-} = \frac{K_w}{a_{H^+}}$$

где K_w — ионное произведение воды.

Тогда

$$\varphi'_{ст} = C' + RT \ln K_w - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = D' - B \ln a_{H^+} \qquad (XXI, 43)$$

т. е. и в этой области $\varphi_{ст}$ есть логарифмическая функция активности ионов H^+ раствора с коэффициентом обратного знака. Более полное рассмотрение э. д. с. элементов со стеклянным электродом требует включения диффузионных потенциалов в поверхностных слоях стекла. В простейших случаях это приводит к замене $K_{обм}$ на произведение $K_{обм}\left(U_{H^+}/U_{Me^+}\right)$ (где U — подвижности ионов).

На рис. XXI, 3 изображена схема установки, в которой стеклянный электрод (колба с раствором A) используется для измерения активности H^+ в растворе B $\left(a_{H^+x}\right)$. В колбе A находится раствор определенного состава, в который погружен какой-либо электрод, например хлорсеребряный. C — солевой мостик, D — электрод сравнения, например каломельный. Электродвижущая сила всей цепи представляет собой сумму электродных потенциалов: φ_{AgCl} — хлорсеребряного электрода, $\varphi_{ст} = \varphi'_{ст} - \varphi''_{ст}$ — стеклянного и $\varphi_{Hg_2Cl_2}$ — каломельного электрода.

Потенциалы φ_{AgCl}, $\varphi'_{ст}$ (на внутренней стенке сосуда A) и $\varphi_{Hg_2Cl_2}$ постоянны (для данных растворов в сосуде A и полуэлементе D), тогда как $\varphi''_{ст}$ (на наружной стенке сосуда A) связан с a_{H^+} уравнением (XXI, 42).

Таким образом

$$E = \left(\varphi_{AgCl} + \varphi'_{ст} + \varphi_{Hg_2Cl_2} + \varphi''^{0}_{ст}\right) + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+x} = E_{ст} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+x}$$

$E_{ст}$ устанавливается путем калибрования для конкретного гальванического элемента с определенными электродом C, раствором A и полуэлементом D.

Изложенная ионообменная теория стеклянного электрода разработана Б. П. Никольским и его школой.

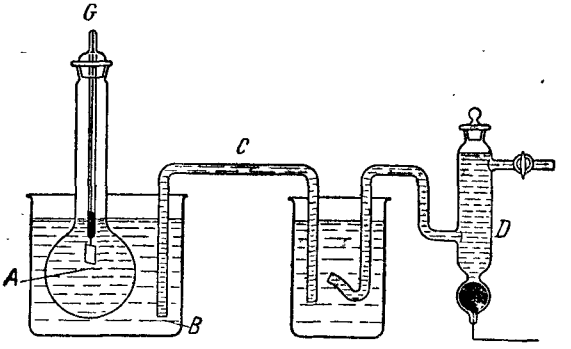


Рис. XXI 3. Схема цепи со стеклянными электродами:
A — стеклянный электрод; B — сосуд; C — солевой мостик; D — электрод сравнения.

Стеклянный электрод находит широкое применение для определения pH растворов, особенно если изучаемые растворы содержат сильные окислители, восстановители или вещества, отравляющие металлические электроды.

Так как сопротивление стеклянного электрода очень велико, ток, протекающий в цепи, очень мал. Поэтому в качестве нуль-инструмента используют приборы, которые практически не потребляют тока: электрометры или электрические цепи с ламповыми усилителями.

ГЛАВА XXII

ИЗМЕРЕНИЕ Э. Д. С. КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

§ 1. Определение коэффициентов активности электролитов по э. д. с.

Измерение э. д. с. различных электрохимических цепей является удобным методом избирательного нахождения коэффициентов активности отдельных солей в растворах сложного состава и изучения взаимного влияния компонентов сложного электролита на их активности. Примером может служить цепь (б) без переноса (см. гл. XXI, § 2, стр. 530).

Растворенная кислота HCl переносится здесь из раствора $'$ в раствор $''$ не непосредственно, а в результате протекания двух противоположно направленных электрохимических реакций. Благодаря отсутствию диффузионных потенциалов такие цепи дают возможность точно определить коэффициент активности определенного компонента (в данном случае HCl в электролите, состав которого можно усложнять).

Для нахождения $a_\pm$ необходимо использовать предельное условие, по которому $a_\pm \to m_\pm$ при $m \to 0$, или, что то же самое, $\gamma_\pm \to 1$ при $m \to 0$. Для простоты примем $z_+ = z_- = 1$ и $m_\pm = m$. Проведем измерения э. д. с. в серии цепей, при которых m' и, следовательно, $a'_\pm$ — величины постоянные, а m'' и $a''_\pm$ систематически изменяются в сторону понижения. Преобразовав выражение (XXI, 2) таким образом, чтобы в левой части были собраны измеримые величины (E и m''), и подставив $a'_\pm = m''\gamma''_\pm$, получим

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m'' = \frac{2RT}{F} \ln a'_\pm - \frac{2RT}{F} \ln \gamma''_\pm \qquad \text{(XXII, 1)}$$

По мере уменьшения m'' значение $\ln \gamma''_\pm$ приближается к нулю. Следовательно, при $m'' \to 0$

$$\lim \left(E + \frac{2RT}{F} \ln m'' \right) = \frac{2RT}{F} \ln a'_\pm \qquad \text{(XXII, 2)}$$

при 25° C

$$\lim (E + 0{,}1183 \lg m'') = 0{,}1183 \lg a'_\pm \qquad \text{(XXII, 2а)}$$

Для нахождения $a'_\pm$ следует графически экстраполировать величину, стоящую в скобках, как функцию m при $m \to 0$. Удобно

воспользоваться тем, что при малых концентрациях значение $\lg \gamma''_{\pm}$ линейно зависит от $\sqrt{m}$ [в более общем случае, в смесях электролитов — от $\sqrt{I}$, где I — ионная сила (см. стр. 389)]. Поэтому, изображая графически зависимость $E + 0{,}1183 \lg m''$ от $\sqrt{m''}$, получим при достаточно малых m прямую, которая легко экстраполируется к $m \to 0$, что позволяет определить величину $a'_{\pm}$ для электролита постоянного состава.

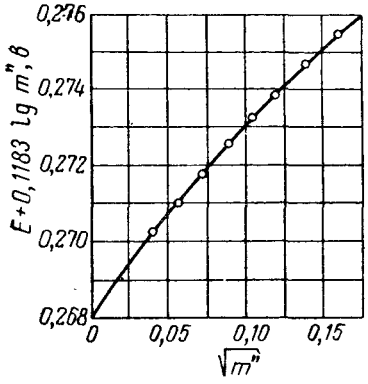


Рис. XXII, 1. Графическая экстраполяция при нахождении коэффициента активности методом э. д. с.

Зная $\ln a'_{\pm}$, из уравнения (XXII, 2а) можно, используя выражение (XXII, 1), найти $\ln \gamma'_{\pm}$ любого раствора в изученном интервале концентраций по измеренным E и m''.

На рис. XXII, 1 изображен способ нахождения $a'_{\pm}$ путем экстраполяции данных для цепи с HCl, aq, подобной рассмотренной выше, но в которой хлорсеребряный электрод заменен каломельным.

Из рис. XXII, 1 видно, что значение левой части уравнения (XXII, 2), определяемое путем экстраполяции кривой, равно $0{,}2680 = 0{,}1183 \lg a'_{\pm}$ для раствора HCl постоянной концентрации. Подставляя это значение вместо первого члена правой части уравнения (XXII, 1), можем вычислить коэффициент активности $\gamma''_{\pm}$ для раствора HCl любой концентрации в изученном интервале концентраций:

$$0{,}1183 \lg \gamma''_{\pm} = 0{,}2680 - (E + 0{,}1183 \lg m'') \qquad \text{(XXII, 1а)}$$

Так, при $m'' = 0{,}0225$ $(\sqrt{m''} = 0{,}15)$ сумма $E + 0{,}1183 \lg m''$ равна 0,2752. Подставив эту величину в уравнение (XXII, 1), находим

$$\lg \gamma''_{\pm} = \frac{0{,}2680 - 0{,}2752}{0{,}1183} = -0{,}0601$$

Искомая величина $\gamma''_{\pm} = 0{,}871$ и $a''_{\pm} = \gamma''_{\pm} m''_{\pm} = 0{,}0196$. Если z_+ и z_- не равны единице, то, используя (XXI, 2а), получаем при 25 °C

$$\lim \left(E + \frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} 0{,}0591 \lg m'' \right) = \frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} 0{,}0591 \lg a'_{\pm} \qquad \text{(XXII, 2б)}$$

Как следует из проведенного расчета, имея график, подобный рис. XXII, 1, можно рассчитывать $\gamma''_{\pm}$, не зная моляльности раст-

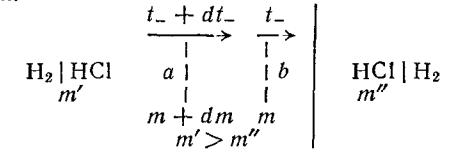
вора постоянного состава, использованного в серии измерений, необходимых для построения кривой.

Для измерения этим методом коэффициентов активности растворов соединений щелочных металлов (NaCl, K_2SO_4, LiOH и т. д.) приходится применять вместо водородного электрода электрод из амальгам щелочных металлов в комбинации с серебряным или ртутным электродами в насыщенных растворах соответствующих соединений серебра (AgCl, Ag_2SO_4 или Ag_2O) или ртути.

Метод концентрационных цепей без переноса легко может быть использован для изучения влияния различных солей на коэффициент активности изучаемой соли.

§ 2.* Определение чисел переноса по величинам э. д. с.

Концентрационный элемент с переносом можно использовать для измерения числа переноса как функции концентрации. Как было показано выше (стр. 536), суммарный результат работы концентрационного элемента с переносом (в простейшем случае одинаковых одно-одновалентных электролитов) выражается в переносе t_- *г-экв* соли из одного раствора в другой через диффузионный слой. Ниже показана схема переноса растворенного вещества в узкой зоне внутри диффузионного слоя:



В слое *ab* при прохождении 1 *фарадея* электричества появилось $t_- + dt_-$ и ушло t_- *г-экв* соли, т. е. появилось dt_- *г-экв* соли при концентрации m и химическом потенциале μ. Следовательно, изменение изобарного потенциала G раствора, связанное с изменением массы соли в этом слое

$$dG = \mu dt_-$$

Суммарное изменение G по всему элементу сложится из изменений в двух электролитах (без учета диффузионного слоя)

$$\Delta G_1 = -t'_-\mu' + t''_-\mu''$$

и из изменения G в диффузионном слое (интегрируем в направлении возрастания t_-):

$$\Delta G_2 = \int_{t''_-}^{t'_-} \mu\, dt_- = -\int_{t'_-}^{t''_-} \mu\, dt_-$$

Суммарное изменение G равно $-FE$:

$$-FE = \Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -t'_-\mu' + t''_-\mu'' - \int_{t'_-}^{t''_-} \mu\, dt_- = +\int_{\mu'}^{\mu''} t_-\, d\mu$$

Так как для растворенной соли $d\mu = 2RTd \ln a_{\pm}$, то

$$E = -\frac{2RT}{F}\int_{a'_{\pm}}^{a''_{\pm}} t_- d \ln a_{\pm} \qquad \text{(XXII, 3)}$$

Окончательно имеем

$$t_- = -\frac{E}{2RT}\left(\frac{\partial E}{\partial \ln a_{\pm}}\right) \qquad \text{(XXII, 4)}$$

Изучив активности $a_{\pm}$ с помощью цепей без переноса и получив опытную кривую $E = f(\ln a_{\pm})$ для концентрационной цепи с переносом, в которой одна из концентраций остается постоянной, путем графического дифференцирования получим величины $t_- = f(a_{\pm}) = f(m)$. Если зависимость $t_- = f(m)$ известна из данных, полученных иными путями, то можно использовать э. д. с. цепей с переносом для определения активности, решая уравнение (XXII, 4) относительно $d \ln a_{\pm}$ и интегрируя по E. Следует отметить, что методом э. д. с. можно определить лишь *кажущиеся числа переноса*, или так называемые *числа Гитторфа*, а не *истинные числа переноса.*

§ 3. Концентрационные элементы с электродами — растворами переменной концентрации. Измерение активности компонента электрода

Примером элемента с электродами — растворами переменной концентрации может служить элемент

$$(-)\mathrm{Hg} + \mathrm{Zn}\,\underset{m''}{\Big|}\,\mathrm{ZnSO_4}\,\Big|\,\underset{m'}{\mathrm{Zn} + \mathrm{Hg}}\,(+)$$

в котором токообразующим процессом является переход цинка из амальгамы с большей концентрацией m'' в амальгаму с меньшей концентрацией m':

$$E = -\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{RT}{zF}\ln\frac{a'}{a''} \qquad \text{(XXII, 5)}$$

При малых концентрациях цинка в амальгамах $a \approx m$, в соответствии со вторым методом выбора стандартного состояния [см. т. I, уравнение (VI. 30), стр. 198].

Расчет значения E по уравнению

$$E = -\frac{RT}{zF}\ln\frac{m'}{m''} \qquad \text{(XXII, 6)}$$

дает совпадение с опытом при $m < 0{,}004$. Отклонение при бо́льших m дают возможность вычислить активность цинка в амальгаме.

При высоких температурах можно измерить э. д. с. концентрационных элементов, в которых электродами являются металличе-

ские расплавы или твердые растворы и пространство между которыми заполнено солевым расплавом.

Например:

$$\begin{array}{c|c|c} (-)\,\underset{(ж)}{Pb} & \underset{(ж)}{KCl + NaCl + PbCl_2} & \underset{(ж)}{Bi + Pb}\,(+) \\ a_{Pb} = 1 & & a_{Pb} < 1 \end{array}$$

Токообразующий процесс сводится к переходу свинца из жидкого левого электрода (чистый свинец) в жидкий правый электрод (расплав свинца и висмута), т. е. к растворению жидкого свинца в расплаве. Очевидно, измерение э. д. с. такого элемента дает возможность вычислить активность свинца в расплаве:

$$E = -\frac{RT}{zF} \ln a_{Pb}$$

Элемент с двумя водородными электродами при разных давлениях водорода, с помощью которого можно изучать отклонения поведения H_2 от законов идеальных газов, а также определять концентрацию водорода в сложной газовой смеси, уже рассматривался [см. гл. XXI, § 2, уравнение (XXI, 4), стр. 532].

§ 4. Расчет окислительно-восстановительных равновесий в растворах при помощи таблиц стандартных электродных потенциалов

В гл. XX, § 9 были рассмотрены электроды из благородного металла, которые обмениваются электронами с ионами переменной валентности в растворе ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$, $Sn^{4+} + 2e \rightarrow Sn^{2+}$ и т. д.). При этом на электроде устанавливается определенный окислительно-восстановительный потенциал.

Рассмотрим метод расчета равновесий ионных окислительно-восстановительных реакций в растворе. Если мы хотим выяснить направление реакции $Fe^{2+} + Cr^{3+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Cr^{2+}$, то составляем элемент из двух окислительно-восстановительных электродов. В первом приближении используем стандартные потенциалы этих электродов из табл. XX, 2 (см. стр. 523), причем для левого электрода берем величину его E° с собственным знаком, а для правого электрода — его стадартный потенциал с обратным знаком. Если взятая таким образом сумма электродных потенциалов (э. д. с. элемента) положительна, то в элементе ток идет справа налево (направление указывается в согласии с написанной схемой) и на правом электроде идет окислительный процесс, а на левом — восстановительный. Если э. д. с. элемента отрицательна, ток в элементе идет слева направо, следовательно протекает обратная реакция.

Для более точного расчета направления процесса в общем случае (не стандартные электроды) следует учитывать активности ионов в растворах.

Очевидно, результаты расчета направления окислительно-восстановительных реакций и электрохимического равновесия их в элементах применимы к тем же реакциям, но протекающим при непосредственном смешении растворов, содержащих различные ионы. Рассмотрим несколько примеров.

Для элемента

$$(-)\underset{\varphi_1}{\mathrm{Pt}}\,|\,\mathrm{Sn^{2+}},\ \mathrm{Sn^{4+}}\,||\,\mathrm{Fe^{2+}},\ \mathrm{Fe^{3+}}\,|\,\underset{\varphi_2}{\mathrm{Pt}}\,(+)$$

используя уравнение (XX, 28), получаем

$$E=\varphi_2-\varphi_1=\varphi_2^\circ-\varphi_1^\circ-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{\mathrm{Fe^{2+}}}a_{\mathrm{Sn^{4+}}}}{a_{\mathrm{Sn^{2+}}}a^2_{\mathrm{Fe^{3+}}}}$$

по табл. XX, 2 (см. стр. 523) для величин φ_1° и φ_2° находим

$$E^\circ=\varphi_2^\circ-\varphi_1^\circ=0{,}771-0{,}150=0{,}621\ в$$

$$E=\varphi_2-\varphi_1=0.621-0{,}029\lg\frac{a^2_{\mathrm{Fe^{2+}}}a_{\mathrm{Sn^{4+}}}}{a_{\mathrm{Sn^{2+}}}a^2_{\mathrm{Fe^{3+}}}}\qquad(\mathrm{XXII,7})$$

Если концентрации ионов, стоящие в числителе, не являются ничтожно малыми, то значение E° больше логарифмического члена и э. д. с. элемента положительна, т. е. ток в элементе течет справа налево и протекает реакция

$$\mathrm{Sn^{2+}+2Fe^{3+}=Sn^{4+}+2Fe^{2+}}$$

Интересно найти условия равновесия этой реакции, при котором, очевидно, потенциалы электродов одинаковы и э. д. с. элемента равна нулю:

$$E=0;\quad E^\circ=0{,}621=0{,}029\lg\frac{a_{\mathrm{Sn^{4+}}}a^2_{\mathrm{Fe^{2+}}}}{a_{\mathrm{Sn^{2+}}}a^2_{\mathrm{Fe^{3+}}}}$$

Произведения активности под знаком логарифма есть константа равновесия, постоянная при данной температуре. Очевидно, имеется множество частных решений. Полагая, в частном случае, отношение активности ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} равным единице, находим

$$\lg\frac{a_{\mathrm{Sn^{4+}}}}{a_{\mathrm{Sn^{2}_{+}}}}=\frac{0{,}621}{0{,}029}\approx 21;\quad\frac{a_{\mathrm{Sn^{4}_{+}}}}{a_{\mathrm{Sn^{2+}}}}=10^{21}$$

Если при этом $a_{\mathrm{Sn^{4+}}}=1$ (это уже концентрированный раствор), то $a_{\mathrm{Sn^{2+}}}=m_{\mathrm{Sn^{2+}}}=10^{-21}$ *моль/л*. Осуществить и сохранить постоянной такую концентрацию, конечно, невозможно.

Рассматривая другой частный случай $a_{Sn^{4+}}/a_{Sn^{2+}} = 1$, получим

$$\lg \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \left(\frac{0{,}621}{0{,}029}\right)^{1/2} \approx 4{,}6$$

т. е. $a_{Fe^{3+}} = 10^{-4{,}6}$ при $a_{Fe^{2+}} = 1$.

Малые концентрации такого порядка можно получить и даже поддерживать постоянными, если использовать растворы, содержащие комплексные ионы с трехвалентным железом, слабо диссоциирующие и дающие малые концентрации свободных ионов Fe^{3+}.

§ 5. Равновесия типа $2Me^+ = Me + Me^{2+}$

Для металла, дающего ионы разной валентности, например Cu^+ и Cu^{2+}, можно найти потенциалы $\varphi_I[Cu^+, aq|Cu]$ и $\varphi_{II}[Cu^{2+}, aq|Cu]$, а также потенциал $\varphi_{III}[Cu^{2+}, Cu^+, aq|Cu]$. Связь между величинами этих потенциалов может быть найдена путем умножения их на $-zF$, в результате чего получим изменения изобарного потенциала для соответствующих электрохимических процессов:

$$-\varphi_I F = \Delta G_I; \quad Cu^+ + e = Cu \qquad (I)$$

$$-2\varphi_{II} F = \Delta G_{II}; \quad Cu^{2+} + 2e = Cu \qquad (II)$$

$$-\varphi_{III} F = \Delta G_{III}; \quad Cu^{2+} + e = Cu^+ \qquad (III = II - I)$$

Так как $I + III = II$, то $\Delta G_I^\circ + \Delta G_{III}^\circ = \Delta G_{II}^\circ$ и $\varphi_I^\circ + \varphi_{III}^\circ = 2\varphi_{II}^\circ$. Стандартные величины для II и III: $\varphi_{II}^\circ = 0{,}337\ в$ и $\varphi_{III}^\circ = 0{,}153\ в$, отсюда $\varphi_I^\circ = 2\varphi_{II}^\circ - \varphi_{III}^\circ = 0{,}521\ в$.

Если металлическая медь соприкасается с раствором, содержащим ионы Cu^+ и Cu^{2+}, и находится в равновесии с ним, то потенциал медного электрода должен удовлетворять уравнениям типа (XX, 14) одновременно для реакций I и II:

$$\varphi_I = \varphi_I^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Cu^+} = \varphi_{II} = \varphi_{II}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}} \qquad (XXII, 8)$$

Умножив обе части уравнения на 2, получим

$$2\varphi_I^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Cu^+}^2 = 2\varphi_{II}^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{Cu^{2+}}$$

откуда

$$\ln \frac{a_{Cu^+}^2}{a_{Cu^{2+}}} = \frac{(\varphi_{II}^\circ - \varphi_I^\circ) F \cdot 2}{RT} \qquad (XXII, 9)$$

Используем табл. XX, 1 (см. стр. 519) для подстановки величин φ°_{II} и φ°_I:

$$\lg a^2_{Cu^+} = \frac{(0{,}337 - 0{,}521)\,23061 \cdot 2}{4{,}575 \cdot 298} = -6{,}219$$

и

$$\frac{a^2_{Cu^+}}{a_{Cu^{2+}}} = 6{,}04 \cdot 10^{-7}$$

Аналогичен расчет для ионов ртути. В табл. XX, 1 находим стандартные потенциалы электродов

$$Hg^{2+} \mid Hg; \quad \varphi^\circ_I = 0{,}854\ в; \quad Hg^{2+} + 2e = Hg \qquad (I)$$

$$Hg_2^{2+} \mid Hg; \quad \varphi^\circ_{II} = 0{,}789\ в; \quad Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg \qquad (II)$$

Сопоставляя эти реакции, получаем

$$Hg^{2+},\ Hg_2^{2+} \mid Hg; \quad \varphi^\circ_{III} = 0{,}065; \quad Hg_2^{2+} = Hg + Hg^{2+} \quad (III = I - II)$$

Ртутный электрод, находящийся в электрохимическом равновесии с раствором, содержащим ионы Hg_2^{2+} и Hg^{2+}, должен иметь одии и тот же потенциал относительно обоих типов ртутных ионов:

$$\varphi_I = \varphi_{II}; \quad \varphi^\circ_I + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg^{2+}} = \varphi^\circ_{II} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}$$

$$\lg \frac{a_{Hg_2^{2+}}}{a_{Hg^{2+}}} = \frac{(\varphi^\circ_I - \varphi^\circ_{II})\,2F}{RT}; \quad \lg \frac{a_{Hg_2^{2+}}}{a_{Hg^{2+}}} = \frac{0{,}065 \cdot 2 \cdot 23060}{4{,}576 \cdot 298} = 2{,}20; \quad \frac{a_{Hg_2^{2+}}}{a_{Hg^{2+}}} = 158$$

Таким образом, равновесие $Hg + Hg^{2+} = Hg_2^{2+}$ сдвинуто вправо и концентрация ионов Hg^{2+} составляет около 1% от концентрации Hg_2^{2+}.

Тот же результат получим, используя величину $\varphi^\circ_{III} = 0{,}065\ в$, вычисленную выше. Это — стандартный потенциал электрода $Hg_2^{2+}, Hg^{2+} \mid Hg$. Очевидно, такой электрод не может существовать, так как будет протекать реакция в сторону уменьшения потенциала до тех пор, пока этот потенциал не станет равным нулю. Тогда

$$0 = \varphi_{III} = \varphi^\circ_{III} + RT \ln \frac{a_{Hg_2^{2+}}}{a_{Hg^{2+}}}$$

и мы приходим к уже полученному выше результату для равновесия $Hg + Hg^{2+} = Hg_2^{2+}$.

§ 6. Определение водородного показателя (pH) раствора

Некоторые сведения о водородном показателе были даны в гл. XVIII, § 10. Здесь рассмотрим потенциометрический метод определения pH. Величина pH, или водородный показатель, часто опре-

деляется как десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+];\quad [H^+] = 10^{-pH}$$

Для растворов, концентрация которых не очень мала, правильнее брать вместо $[H^+]$ активность иона водорода. Тогда водородный показатель pH_a раствора следует определять как десятичный логарифм активности ионов водорода в этом растворе с обратным знаком:

$$pH_a = -\lg a_{H^+}$$

Потенциометрически измерить pH_a очень просто. Если в раствор, pH_a которого следует определить, ввести небольшое количество хингидрона и погрузить в раствор платиновую проволоку, то получится хингидронный электрод, э. д. с. $E_{оп}$ цепи которого с нормальным каломельным электродом и следует измерять.

Э. д. с. элемента, состоящего из нормальных водородного и хингидронного электродов, при 25 °С равна 0,699 *в*, а потенциал каломельного электрода относительно водородного равен 0,244 *в*:

Pt, H_2	Каломельный электрод	Хингидронный электрод	Хингидронный электрод
$a_{H^+} = 1$		$a = a_x$	$a_{H^+} = 1$
0,244		$E_{оп}$	E_x
	0,699		

Как видно из схемы, $0{,}699 - (E_{оп} + 0{,}244) = 0{,}455 - E_{оп} = E_x$. Отсюда

$$-\lg a_{H^+} = pH_a = \frac{0{,}455 - E_{оп}}{0{,}059} \quad \text{(при 25 °С)}$$

Описанный способ прост и может быть использован в любой лаборатории. Однако погрешности определения pH_a этим способом очень велики, что объясняется наличием диффузионного потенциала и необходимостью определения pH стандартных растворов. Однако в большинстве случаев интересные для практических целей растворы являются буферными (см. гл. XVIII, § 12, стр. 463). Однозначно определить активность H^+ в стандартном растворе можно путем экстраполяции данных для раствора сильной кислоты к бесконечному разведению. Но такой раствор имеет ничтожную буферную емкость и не может служить стандартом.

Погрешность метода можно уменьшить, если для определения pH_a серии буферных растворов, которые затем могут служить

стандартами, использовать элемент без диффузионных потенциалов (цепь без переноса), состоящий из двух обратимых электродов первого и второго рода, например:

$$\mathrm{Pt,\ H_2}\ \Big|\ \begin{matrix}\text{Буферный}\\ \text{раствор,}\\ \text{содержащий}\\ \mathrm{H^+\ и\ Cl^-}\end{matrix}\ \Big|\ \mathrm{AgCl,\ Ag}$$

Здесь

$$2\lg a_{\pm} = \lg a_{\mathrm{H^+}} m_{\mathrm{Cl^-}} + \lg \gamma_{\mathrm{Cl^-}} = -\frac{E - E_0}{2{,}303RT}$$

Значение $\lg a_{\mathrm{H^+}}$ можно определить, если сделать какие-либо разумные предположения относительно $\gamma_{\mathrm{Cl^-}}$. Указанный метод позволяет определить pH_a стандартных растворов с точностью до $\pm 0{,}01$ единицы pH_a при малых ионных силах и с точностью до $\pm 0{,}05$ — для более концентрированных растворов.

Набор стандартов позволяет определить pH_a с формальной точностью до $\pm 0{,}02$ единиц, как и нормировано ГОСТ, но это — инструментальная точность, не имеющая прямого физического смысла.

Практически для определения pH_a используют цепи с переносом и используют стандартные растворы.

Однако из-за наличия диффузионных потенциалов редко удается определить pH_a с погрешностью меньше $\pm 0{,}1$, а в более трудных случаях — меньше $\pm 0{,}2$ единицы pH_a.

§ 7. Произведение растворимости

Растворимость малорастворимых солей в растворах других солей можно точно определить путем измерения э. д. с. элементов типа

$$(-)\ \mathrm{Ag}\ |\ \mathrm{AgCl\ (т)},\quad \underset{m_1}{\mathrm{MCl}}\ |\ \mathrm{Cl_2},\quad \mathrm{Pt}\ (+) \qquad \text{(I)}$$

(где M — это H или K), в которых протекает реакция

$$\frac{1}{2}\mathrm{Cl_2} + \mathrm{Ag\ (т)} + \mathrm{AgCl\ (т)}$$

и э. д. с. можно сопоставить с концентрацией электролита:

$$E = \varphi^{\circ}_{\mathrm{Cl}} - \frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{Cl^-}} - \left(\varphi^{\circ}_{\mathrm{Ag}} + \frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{Ag^+}}\right) =$$

$$= \varphi^{\circ}_{\mathrm{Cl}} - \varphi^{\circ}_{\mathrm{Ag}} - \frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{Ag^+}} a_{\mathrm{Cl^-}} = \varphi^{\circ}_{\mathrm{Cl}} - \varphi^{\circ}_{\mathrm{Ag}} - \frac{RT}{F}\ln L_{a,\ \mathrm{AgCl}} \qquad \text{(XXII, 10)}$$

где $a_{Ag^+}a_{Cl^-} = L_{AgCl}$ — произведение активностей AgCl — в насыщенном растворе есть постоянная величина, равная активности твердой соли AgCl *.

В таблице стандартных потенциалов (см. табл. XX, 1, стр. 000) находим

$$\varphi^\circ_{Cl} = 1{,}358\ в;\quad \varphi^\circ_{Ag} = 0{,}799\ в \quad при \quad 25°C$$

Измеренная величина $E = 1{,}136\ в$. Следовательно

$$1{,}136 = 1{,}358 - 0{,}799 - 0{,}0591 \lg L_{AgCl}$$

откуда

$$L_{AgCl} = \gamma_\pm^2 m_{Ag^+} m_{Cl^-} = 1{,}77 \cdot 10^{-10}$$

Так как величина L_{AgCl} постоянна при данной температуре, а в растворе AgCl в чистой воде $\gamma_\pm = 1$ (раствор сильно разбавлен), то произведение растворимости Ag в чистой воде

$$L_{AgCl} = m_{Ag^+} m_{Cl^-} = 1{,}77 \cdot 10^{-10}$$

и растворимость AgCl в чистой воде равна $\sqrt{L} = 1{,}33 \cdot 10^{-5}$.

Далеко не всегда можно составить элемент, в котором величина L для отдельной соли определяется непосредственно.

Обычно в суммарном электрохимическом процессе или в электродном процессе участвует лишь один из двух ионов изучаемой соли. Для расчета значения L этой соли приходится использовать то или иное условное предположение об активности одного из ионов. Рассмотрим пример.

Потенциал хлорсеребряного электрода измеряется относительно каломельного или водородного электрода при уменьшении диффузионного потенциала до минимума:

$$(-)\ Hg \mid Hg_2Cl_2\ (т);\ \underset{m=0,1}{MeCl} \parallel \underset{m=0,1}{MeCl};\ AgCl\ (т) \mid Ag\ (+) \qquad (II)$$

Найдя потенциал хлорсеребряного электрода относительно нормального водородного, применяем к хлорсеребряному электроду уравнение Нернста:

$$\varphi_{Ag,\,AgCl} = \varphi^\circ_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = \varphi^\circ_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{AgCl}}{a_{Cl^-}} \qquad (XXII, 11)$$

Пусть

$$a_{Cl^-} \approx a_{MeCl} = \gamma_{MeCl} m_{MeCl}$$

* Напомним, что активности компонента в двух фазах при равновесии равны, если стандартное состояние для обеих фаз выбрано одинаково. Активность индивидуального твердого вещества, как и его химический потенциал, постоянны при постоянных давлении и температуре.

Зная γ_{MeCl}, получим возможность вычислить L_{AgCl}. Для элемента (II) при MeCl = KCl имеем из опыта $E_{208^\circ K} = -0{,}0456$ *в*, следовательно, потенциал хлорсеребряного электрода (с KCl) относительно водородного равен 0,2882 *в* (см. стр. 000). Из таблицы активностей солей для KCl при $m = 0{,}1$ и 25 °C имеем $\gamma_{KCl} = 0{,}769$. Следовательно

$$0{,}2882 = 0{,}799 + 0{,}05916 \lg \frac{L_{AgCl}}{0{,}769 \cdot 0{,}1}$$

$$L_{AgCl} = 1{,}75 \cdot 10^{-10}$$

§ 8.* Комплексообразование. Константы нестойкости комплексных ионов

В уравнение (XX, 15) для электродного потенциала входит активность (для разбавленных растворов — концентрация) *свободного иона* металла. Поэтому, измеряя э. д. с. концентрационной цепи, в одном из растворов которой ион металла является составной частью комплексного иона, частично диссоциирующего

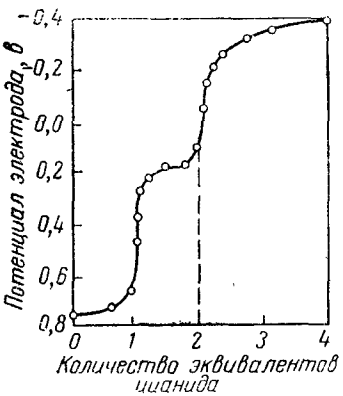


Рис. XXII, 2. Определение состава комплекса $Ag(CN)_2^-$.

$$[MX_n]^{(m-n)+} \longrightarrow M^{m+} + nX^-$$

можно определить концентрацию свободного иона M^{m+} в растворе комплексной соли и вычислить константу диссоциации иона $MX_n^{(m-n)+}$ или константу его нестойкости:

$$K_д = \frac{a_{M^{m+}} a^n_{X^-}}{a_{MX_n}}$$

Коэффициенты активности ионов M^{m+} и X^-, получающиеся при диссоциации прочных комплексных ионов (степень диссоциации которых мала), можно положить равными единице.

При исследовании комплексной соли следует прежде всего установить состав комплексных ионов MX_n, что можно сделать при помощи потенциометрического титрования. Так, при потенциометрическом титровании с серебряным электродом раствора $AgNO_3$ раствором KCN получаем кривую, показанную на рис. XXII, 2. Резкое изменение электродного потенциала наблюдается 2 раза: при введении 1 *г-экв* CN^- происходит полное осаждение ионов Ag^+ из раствора, при дальнейшем прибавлении CN^- резкое уменьшение происходит при введении 2 *г-экв* CN^-, т. е. при $n = 2$, что и дает для комплекса формулу $Ag(CN)_2^-$.

Систематические измерения дают возможность оценить константу нестойкости комплексного иона. Рассмотрим как пример концентрационный элемент

$$-Ag \,|\, \underset{m_2}{KCN},\ \underset{m_1}{AgNO_3} \,\|\, \underset{m_1}{AgNO_3} \,|\, Ag\,(+) \qquad \text{(III)}$$

(где m_1 и m_2 — исходные моляльности солей, причем $m_1 \ll m_2$).

В растворе II ион Ag^+ практически полностью входит в комплексный ион $[Ag(CN)_2]^-$, диссоциация которого

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows Ag^+ + 2CN^- \qquad \text{(а)}$$

и определяет концентрацию Ag в растворе II по уравнению для э. д. с. концентрационного элемента:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a^{I}_{Ag^+}}{a^{II}_{Ag^+}}; \quad a^{I}_{Ag^+} = m_1 \gamma_{AgNO_3}$$

Константа нестойкости иона $[Ag(CN_2)]^-$ в соответствии с уравнением (а):

$$K_д = \frac{a^{II}_{Ag^+} a^2_{CN^-}}{a_{Ag(CN)_2^-}} \qquad \text{(XXII, 12)}$$

и

$$a^{II}_{Ag^+} = K_д \frac{a_{Ag(CN)_2^-}}{a^2_{CN^-}}$$

Полагаем, что коэффициенты активности ионов равны средним ионным коэффициентам активности. Почти все серебро в растворе II входит в состав комплекса, поэтому $a_{Ag(CN)_2^-} = m_1 \gamma_{KAg(CN)_2}$; $a_{CN^-} = m_2 \gamma_{KCN}$.

Подставим в уравнение для концентрационного элемента без переноса $a^{I}_{Ag^+}$ и $a^{II}_{Ag^+}$:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_1 \gamma_{AgNO_3} m_2^2 \gamma^2_{KCN}}{K_д m_1 \gamma_{KAg(CN)_2}}$$

Считаем, что средние ионные коэффициенты активности сильных электролитов $AgNO_3$ и $KAg(CN)_2$ приблизительно одинаковы и подставляем значение $E = 1{,}3276$ в (опыт). Уравнение преобразуется в следующее:

$$1{,}3276 = 0{,}05773 \lg \frac{m_2^2 \gamma^2_{KCN}}{K_д}$$

По табличным данным $\gamma_{KCN} \approx 0{,}5$ при $m_2 = 1$. Для константы нестойкости $Ag(CN)_2^-$ получаем величину

$$K_д = 2{,}5 \cdot 10^{-24}$$

§ 9.* Ионное произведение и константа электролитической диссоциации воды

Составим электрохимический элемент без переноса:

$$H_2 \,|\, \underset{m_1}{MeOH}, \quad \underset{m_2}{MeX}, \quad AgX\,(т) \,|\, Ag \qquad \text{(IV)}$$

где Me — один из следующих ионов: Li^+, Na^+, K^+, Ba^{++}; X = Cl^-, Br^-. Растворимость AgX на несколько порядков меньше растворимости AgOH.
В элементе протекает реакция

$$\frac{1}{2} H_2 + AgX\,(т) = H^+ + X^- + Ag$$

и электродвижущая сила описывается уравнением

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln a_{HX} = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln \gamma_{H^+}\gamma_{X^-} m_{H^+} m_{X^-} \qquad \text{(XXII, 13)}$$

Константа электролитической диссоциации воды определяется уравнением

$$K_{д,\ H_2O} = \frac{a_{H^+} a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-} m_{H^+} m_{OH^-}}{a_{H_2O}} \qquad \text{(XXII, 14)}$$

Подставим выражение $\gamma_{H^+} m_{H^+}$ из (XXII, 14) в предыдущее (XXII, 13). Получаем

$$\frac{E_1 - E_1^\circ}{0{,}0001953T} = \lg \frac{\gamma_{X^-} m_{X^-} K_{д,\ H_2O} a_{H_2O}}{\gamma_{OH^-} m_{OH^-}}$$

или

$$\frac{E_1 - E_1^\circ}{0{,}0001953T} + \lg \frac{m_{OH^-}}{m_{X^-}} = \lg \frac{\gamma_{X^-} a_{H_2O}}{\gamma_{OH^-}} + \lg K_{д,\ H_2O} \qquad \text{(XXII, 15)}$$

Концентрации ионов равны концентрациям сильных электролитов MeOH и MeX:

$$m_{OH^-} = m_1; \quad m_{X^-} = m_2 \qquad \text{(XXII, 16)}$$

Уменьшая постепенно m_1 и m_2, можно найти предел, к которому стремится левая часть уравнения (XXII, 15) при $(m_1 + m_2) \to 0$. Тогда $\gamma_{OH^-} \to 1$ и $\gamma_{X^-} \to 1$, а активность a_{H_2O} в бесконечно разбавленном растворе также равна моляльности воды ($m_0 = 55{,}51$). Следовательно

$$\lim \left(\frac{E_1 - E_1^\circ}{0{,}0_3 1953T} + \lg \frac{m_1}{m_2} \right) = \lg K_{д,\ H_2O} \cdot 55{,}51 = \lim \lg K_w = \lg m_{H^+} m_{OH^-} \qquad \text{(XXII, 17)}$$

Здесь K_w — произведение активностей воды $a_{H^+} a_{OH^-}$.

Ниже даны значения $K_w \cdot 10^{14}$ при различных температурах, полученные из измерений э. д. с. цепей IV с Me = K^+, Na^+, Ba^{2+}, Li^+ и $X^- = Cl^-$, Br^- с расхождениями в 1—1,5% в величинах K_w, вычисленных из данных для отдельных сочетаний ионов:

t, °C	0	10	20	25	30	40	50	60
$K_w \cdot 10^{14}$	0,1136	0,2920	0,6809	1,008	1,469	2,919	5,474	9,614

Чтобы по величине K_w определить из уравнения (XXII, 14) ионное произведение воды $m_{H^+} m_{OH^-}$, надо знать $\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}/a_{H_2O}$ — «функцию активности» ионов воды. Для этого кроме данных $E_1 - E_1^\circ$ надо измерить также э. д. с. элементов:

$$\underset{m_3}{Pt,\ H_2 \mid HX,}\ \underset{m_2}{MeX} \parallel \underset{m_2}{MeX},\ AgX\,(т) \mid Ag \qquad \text{(V)}$$

и, составив из них цепи без переноса, вычислить э. д. с. цепей вида

$$\underset{m_3^1}{Pt,\ H_2 \mid HX,}\ \underset{m_2^1}{MeX} \parallel \underset{m_3}{HX},\ \underset{m_2}{MeX} \mid H_2,\ Pt \qquad \text{(VI)}$$

В § 1 (см. стр. 547) был изложен метод вычисления коэффициентов активности γ_{HX} в растворах с любыми концентрациями MeX и HX из величин э. д. с. для цепей типа VI. Теперь можно подставить в уравнение (XXII, 15) $\gamma_{X^-} = \gamma_{HX}/\gamma_{H^+}$, использовать условия (XXII, 16) и преобразовать выражение (XXII, 15):

$$\frac{E_1 - E_1^\circ}{0{,}0_3 1953T} + \lg \frac{m_1}{m_2} - \lg K_{д,\,H_2O} = \lg \frac{\gamma_{HX} a_{H_2O}}{\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}} \qquad \text{(XXII, 18)}$$

Для любых изученных сочетаний концентраций m_1 и m_2 с помощью уравнения (XXII, 17) можно теперь найти величину $\gamma_{H^+}\gamma_{OH^-}/a_{H_2O} = f$ (функция активности ионов воды), а следовательно, по уравнению (XXII, 14) вычислить $m_{H^+}m_{OH^-}$ — ионное произведение воды. На рис. XII, 3 изображены функция f и ионное произведение $m_H m_{OH^-}$ воды в зависимости от $\sqrt{I}$ в растворах разных солей. Активность недиссоциированных молекул воды как неэлектролита сравнительно мало зависит от ионной силы раствора. Основной является зависимость $\gamma_+\gamma_- = \gamma_\pm^2$ от I. В соответствии с электростатической теорией квадрат среднего ионного коэффициента активности $\gamma_\pm^2$ равен единице при $I = 0$, при росте значения I уменьшается, а затем проходит через минимум. Ионное произведение воды K_w соответственно проходит через максимум. В бесконечно разбавленном растворе $m_{H^+} + m_{OH^-} = 1{,}003 \times 10^{-14}$ при 25 °C и возрастает в 1,5—2 раза при $\sqrt{I} = 0{,}5 - 0{,}8$, т. е. $I = 0{,}2$—$0{,}6$.

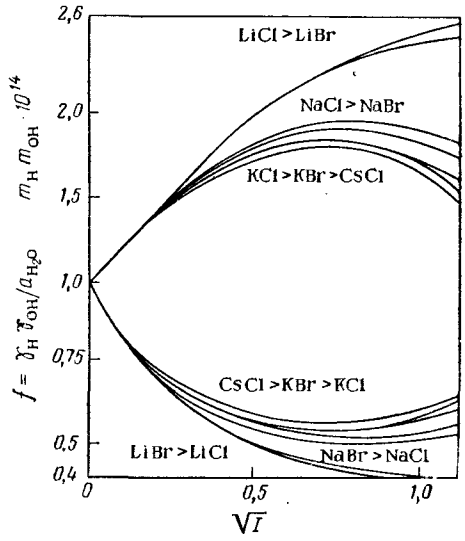


Рис. XXII, 3. Зависимость функции активности ионов f и ионного произведения воды $m_{H^+}m_{OH^-}$ в растворах солей от ионной силы.

§ 10. Расчет изобарного потенциала сольватации ионов в растворе

В гл. XX, § 5 (см. стр. 513) была затронута проблема определения коэффициентов активности отдельных ионов и констант диссоциации с учетом этих коэффициентов. В настоящее время имеется ряд предложений, основанных на различных допущениях, которые приводят к методам условного определения этих величин. Расчет изменения изобарного потенциала ионов одного вида при гидратации и при сольватации в ряде неводных растворителей был сделан впервые Н. А. Измайловым, который исходил из э. д. с. цепей с переносом или без переноса, рассматривая работу цепи как результат изменения изобарного потенциала при переходе вещества каждого из электродов в раствор с образованием сольватированного иона. Возможность такого расчета была установлена несколько ранее В. А. Плесковым.

Рассмотрим элемент, составленный из двух металлов — Me_1 и Me_2 и растворов соответствующих ионов

$$Me_1 \mid Me_1^+ \mid Me_2^+ \mid Me_2 \mid Me_1$$

Если пренебречь диффузионным потенциалом, то э. д. с. цепи определяется уравнением

$$E = -\frac{(\Delta G_{B,1} - \Delta G_{B,2}) + (\Delta G_{A,1} - \Delta G_{A,2}) + (\Delta G_{C,1} - \Delta G_{C,2})}{zF} \qquad \text{(XXII, 19)}$$

где $\Delta G_{B,1}$ и $\Delta G_{B,2}$ — изменения изобарного потенциала металлов Me_1 и Me_2 при их возгонке; $\Delta G_{A,1}$ и $\Delta G_{A,2}$ — то же при их ионизации в вакууме; $\Delta G_{C,1}$ и $\Delta G_{C,2}$ — то же при сольватации образовавшихся ионов.

Если один электрод — водородный, то вместо соответствующего потенциала возгонки необходимо взять $^1/_2D$ (где D — энергия диссоциации грамм-молекулы водорода).

Очевидно, основным звеном, затрудняющим расчеты коэффициентов активности ионов, является расчет величин $\Delta G_{C,1}$ и $\Delta G_{C,2}$ для сольватации ионов.

Рассмотрим следующий элемент без переноса:

$$(-)\,Ag \mid HCl,\ aq;\quad AgCl\ (т) \mid HCl,\ aq \mid Pt.\ H_2\ (+)$$

На основании уравнения (XXII, 19) записываем ($z = 1$; 1 — Ag; 2 — H):

$$\Delta G_{C,H^+} - \Delta G_{C,Ag^+} = EF - \left(\frac{1}{2}D_2 + \Delta G_{A,H}\right) + \Delta G_{B,Ag} + \Delta G_{A,Ag} \qquad \text{(XXII, 20)}$$

Поскольку AgCl образует насыщенный раствор (кристаллы AgCl и сольватированные ионы Ag^+ и Cl^- находятся в равновесии), следовательно, ΔG растворения AgCl равно нулю:

$$\Delta G = 0 = U_{0,AgCl} + \Delta G_{C,Ag^+} + \Delta G_{C,Cl^-}$$

$$\Delta G_{C,Ag^+} + \Delta G_{C,Cl^-} = -U_{0,AgCl}$$

где U_0 — электростатическая энергия распада кристаллической решетки на несольватированные ионы (идеальный газ), отнесенная к 0 °K и равная изменению G при этом процессе (см. т. I, стр. 62). Подставив $\Delta G_{C,Ag^+}$ из последнего выражения в уравнение (XXII, 20), получим

$$\Delta G_{C,H^+} + \Delta G_{C,Cl^-} =$$

$$= FE - \left(\frac{1}{2}D_{H_2} + \Delta G_{A,H}\right) + (\Delta G_{B,Ag} + \Delta G_{A,Ag}) - U_{0,AgCl} \qquad \text{(XXII, 20a)}$$

Все величины, входящие в правую часть уравнения (XXII, 20), можно измерить. Таким образом, можно найти сумму для потенциалов сольватации обоих ионов. Если взять элемент с переносом, то в левую часть подобной же формулы входит не сумма, а разность соответствующих значений ΔG_C сольватации.

Пользуясь такими данными для величин ΔG диссоциации, сублимации, ионизации, энергии кристаллической решетки и величинами E для элемента, в котором имеется другой растворитель (не вода), можно найти суммы или разности величин ΔG_C сольватации ионов в неводных растворителях.

Чтобы довести расчет до конца, т. е. вычислить величины, необходимо разделить получаемые суммы или разности на отдельные слагаемые. Методом э. д. с. это сделать невозможно. Необходимо найти иной путь. Н. А. Измайлов предлагает способ, одинаково применимый ко всем растворителям, независимо от их свойств. Способ состоит в том, что рассчитываются суммы (или соответственно разности) ΔG_C для ряда веществ, которые представляют собою сочетание одного и того же иона с рядом других ионов; радиусы r этих ионов постепенно воз-

растают (например, ряд галогеноводородных кислот, галогенидов лития или серебра). Затем строят график, откладывая по оси ординат значения найденных

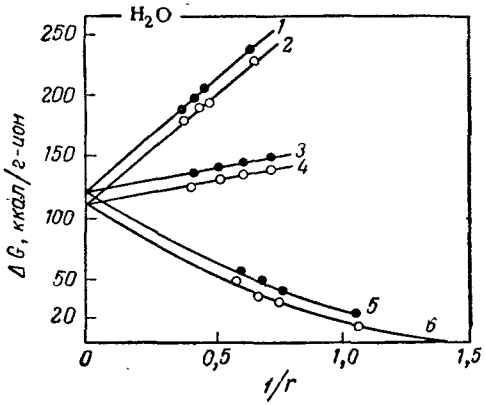


Рис. XXII, 4. Зависимость от $1/r$ в воде величин:

$1-\Delta G_{C,\ Li}+\Delta G_{C,\ Г}$; $2-\Delta G_{C,\ Ag}+\Delta G_{C,\ Г}$; $3-\Delta G_{C,\ Li}+\frac{\Delta G_{C,\ Г}-\Delta G_{C,\ Me}}{2}$;

$4-\Delta G_{C,\ Ag}+\frac{\Delta G_{C,\ Г}-\Delta G_{C,\ Me}}{2}$; $5-\Delta G_{C,\ Ag}-\Delta G_{C,\ Me}$; $6-\Delta G_{C_{Li}}-\Delta G_{C,\ Me}$; r — радиус иона галогена (Г) или металла (Me). Экстраполированные величины; $\Delta G_{C,\ Li}=117{,}0$; $\Delta G_{C,\ Ag}=112{,}0$.

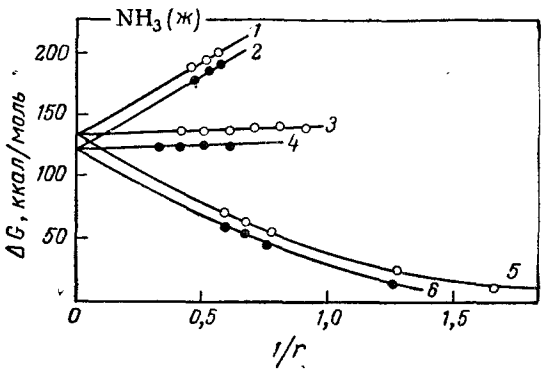


Рис. XXII, 5. Зависимость от $1/r$ в жидком аммиаке величин:

$1-\Delta G_{C,\ Ag}+\Delta G_{C,\ Г}$; $2-\Delta G_{C,\ Li}+\Delta G_{C,\ Г}$; $3-\Delta G_{C,\ Ag}+\frac{\Delta G_{C,\ Г}-\Delta G_{C,\ Me}}{2}$;

$4-\Delta G_{C,\ Li}+\frac{\Delta G_{C,\ Г}-\Delta G_{C,\ Me}}{2}$; $5-\Delta G_{C,\ Ag}-\Delta G_{C,\ Me}$; $6-\Delta G_{C,\ Li}-\Delta G_{C,\ Me}$;

r — радиус иона галогена (Г) или металла (Me). Экстраполированные величины: $\Delta G_{C,\ Li}=124{,}0$; $\Delta G_{C,\ Ag}=132{,}0$.

сумм ΔG_C, а по оси абсцисс — величины $1/r$ (где r — радиусы ионов изучаемой серии, в данном случае ионов галогенов). Нанесенные таким образом точки лежат на кривой (близкой к прямой), которую можно экстраполировать до $1/r=0$, т. е. до $r=\infty$. С возрастанием r величина $\Delta G_{C,Г}$ стремится к нулю, поэтому в

пределе $\Delta G_{C,\,H} + \Delta G_{C,\,Г} = \Delta G_{C,H}$ (соответственно $\Delta G_{C,\,Li}$) есть отрезок, который экстраполированная кривая отсекает на оси ординат.

Если рассматривать ряд элементов с переносом, составленных, например, из водородного полуэлемента и полуэлементов, составленных из амальгам щелочных металлов и растворов соответствующих солей, то значения получаемых разностей $\Delta G_{C,\,H} - \Delta G_{C,\,Me}$, отложенные в зависимости от $1/r$ (где r — радиусы ионов щелочных металлов), тоже дадут серию точек, лежащих на кривой, которая близка к прямой. Такие серии величин можно получить, заменив ион водорода (и соответственно полуэлемент), например, на Li^+ или Ag^+. Графики на рис. XXII, 4 и XXII, 5 (в водных и аммиачных растворах) показывают, что как для цепей с Li^+, так и для цепей с Ag^+ в обеих сериях (с ионами Г и ионами Me) продолжения кривых отсекают на оси ординат практически один и тот же отрезок*. Найдя с помощью экстраполяции $\Delta G_{C,\,Li}$ или $\Delta G_{C,\,Ag}$, можно по суммам и разностям найти величины ΔG_C других ионов, подобно тому как это делается в расчете абсолютных подвижностей из величин эквивалентных электропроводностей λ_∞. Расчеты подобного рода привели к величинам изобарных потенциалов сольватации ионов в водных, аммиачных и других растворах, приведенных в табл. XXII, 1.

Таблица XXII, 1. **Изобарные потенциалы сольватации ΔG_C ионов в некоторых растворителях (по Н. А. Измайлову)**

Ионы	ΔG_C, *ккал/г-ион*			
	NH_3	H_2O	C_2H_5OH	HCOOH
H^+	281,0	258,0	252,0	246,0
Li^+	124,0	117,0	115,0	116,0
Na^+	99,0	96,0	90,0	99,5
K^+	79,4	78,0		
Rb^+	74,3	74,4	73,0	73,0
Cs^+	65,6	64,0	—	65,0
Ag^+	132,0	112,0	108,0	120,8
Ca^{2+}	360,0	372,4	—	209,2
Zn^{2+}	563,0	492,0	473,5	488,3
Cd^{2+}	546,0	430,0	413,0	410,4
Cl^-	65,5	74,0	71,3	78,3
Br^-	62,8	68,0	66,2	—
I^-	57,0	59,4	58,5	—

* На рис. XXII, 4 и XXII, 5 нанесены также вспомогательные кривые *3* и *4*. Найдено, что сумма, например

$$\Delta G_{C,\,Li^+} + \frac{\Delta G_{C,\,Г} - \Delta G_{C,\,Me}}{2} = f\left(\frac{1}{r_{рс}}\right)$$

является линейной функцией средней величины обратных радиусов $\frac{1}{r_{ср}} = \frac{1}{2} \times \left(\frac{1}{r_Г} + \frac{1}{r_{Me}}\right)$. Графики показывают, что эти прямые имеют малый наклон для водных растворов и почти горизонтальны для аммиачных (в последнем случае полуразность $\Delta G = 0$). Эти прямые легко экстраполируются к $1/r_{ср} = 0$ и дают те же отрезки на оси ординат, что и основные кривые.

ГЛАВА XXIII

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

§ 1. Аккумуляторы

Любая электрохимическая цепь в принципе может служить источником электрического тока. При соединении крайних электродов металлическим проводником вследствие наличия э. д. с. по проводнику начинают двигаться электроны от электрода с более отрицательным потенциалом к электроду с менее отрицательным потенциалом. Одновременно на поверхности электродов происходят электрохимические реакции, энергия которых служит источником электрической энергии, выделяющейся во внешней цепи. По разным причинам (малая электрическая емкость, малая скорость и необратимость химических реакций, физические изменения электродов при эксплуатации и т. д.) бóльшая часть цепей не может быть практически использована для получения электрического тока, и лишь немногие имеют прикладное значение в качестве *химических источников тока.*

Химические источники тока делятся на источники тока *одноразового действия* (*гальванические элементы*) *и многоразового действия* (*аккумуляторы*).

В аккумуляторах при пропускании через них электрического тока от внешней цепи (заряжение) происходят химические изменения в электродах и растворах, близких к обратимым, и работа электрического тока аккумулируется (запасается) в форме свободной энергии продуктов реакции. Заряженный аккумулятор дает электрический ток при разряжении, после чего вновь может быть заряжен.

Наиболее широко используют кислотный свинцовый, щелочной кадмиево-никелевый и щелочной серебряно-цинковый аккумуляторы.

Свинцовый аккумулятор в заряженном состоянии представляет собой элемент

$$(-)\,Pb,\quad PbSO_4\,(т)\,|\,H_2SO_4\,(32-34\,\%)\,|\,PbO_2,\quad Pb\,(+)$$

при работе которого протекают следующие электродные реакции:

на левом электроде

$$Pb + SO_4^{2-} \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} PbSO_4\,(т) + 2e \qquad (I)$$

на правом электроде

$$PbO_2\,(т) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} PbSO_4\,(т) + 2H_2O \qquad (II)$$

суммарная реакция

$$Pb + PbO_2\,(т) + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4\,(т) + 2H_2O \quad (III = I + II)$$

Изобарный потенциал ΔG этой реакции отражает исчезновение твердых Pb и PbO_2, появление твердого $PbSO_4$, а также исчезновение 2 *моль* H_2SO_4 и появление 2 *моль* H_2O:

$$\Delta G = 2\mu_{PbSO_4} + 2\mu_{H_2O} - \mu_{Pb} - \mu_{PbO_2} - 2\mu_{H_2SO_4}$$

Так как химические потенциалы твердых фаз постоянны (при данных температуре и давлении), то

$$2\mu_{PbSO_4} - \mu_{Pb} - \mu_{PbO_2} = \text{const} = C$$

$$\Delta G = C + 2\mu^{\circ}_{H_2O} + 2RT \ln a_{H_2O} - 2\mu^{\circ}_{H_2SO_4} - 2RT \ln a_{H_2SO_4}$$

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} = \frac{-C - 2\mu^{\circ}_{H_2O} + 2\mu^{\circ}_{H_2SO_4}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H_2SO_4}}{a^2_{H_2O}} =$$

$$= E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}} = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma^3_{\pm} \cdot 4m^3}{a_{H_2O}} \quad * \qquad (XXIII, 1)$$

ΔG и э. д. с. аккумулятора зависят от концентрации серной кислоты (точнее — от активности компонентов раствора).

Непосредственный опыт приводит к величине E° свинцового аккумулятора [уравнение (XXIII, 1)]. Для 27,3%-ного раствора H_2SO_4 ($m = 3{,}83$) величина $\gamma_{\pm} = 0{,}165$. Активность воды легко вычисляется из давлений насыщенного пара воды над раствором и над чистой водой по уравнению $a_{H_2O} = p/p^{\circ}$; она равна для указанного раствора 0,7; э. д. с. аккумулятора с кислотой указанной концентрации равна 2,007 *в*. Из этих данных по уравнению (XXIII, 1) находим:

$$E^{\circ} = 2{,}007 - 0{,}05916 \lg \frac{0{,}165^3 \cdot 4 \cdot 3{,}83^3}{0{,}7} = 1{,}997\ в$$

Зная величины $\gamma_{\pm}$ и p_{H_2O} для растворов серной кислоты различных концентраций, можем по уравнению (XXIII, 1) вычислить э. д. с. свинцового аккумулятора, наполненного H_2SO_4 той или иной концентрации.

Э. д. с. свинцового аккумулятора можно вычислить, пользуясь таблицами стандартных потенциалов (XX, 1 и XX, 2). Однако точный расчет затруднен тем, что растворимости PbO_2 и $PbSO_4$ очень малы.

На отрицательном электроде: $Pb^{2+} \mid Pb$; $\varphi^{\circ}_{Pb} = -0{,}126\ в$

$$\varphi_{Pb} = \varphi^{\circ}_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$$

---

* В соответствии с материалом гл. XVI, § 4, стр. 374

$$a_{H_2SO_4} = a^3_{\pm} = \gamma^3_{\pm} m^3_{\pm} = \gamma^3_{\pm} \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}\right) m^3 = \gamma^3_{\pm} \left(2^2 \cdot 1^1\right) m^3 = \gamma^3_{\pm} \cdot 4m^3$$

Активность ионов свинца находим из произведения активностей в насыщенном растворе $PbSO_4$, которое при 25 °С равно

$$L_a = a_{Pb^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$$

$$a_{Pb^{2+}} = \frac{L_a}{a_{SO_4^{2-}}}$$

$$\varphi = \varphi^\circ_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{L_a}{a_{SO_4^{2-}}} = \varphi^\circ_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln L_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{SO_4^{2-}} =$$

$$= -0{,}126 - 0{,}226 - \frac{0{,}05916}{2} \lg a_{SO_4^{2-}}$$

Концентрация и активность Pb^{4+} в растворах серной кислоты, насыщенной PbO_2, недостаточно точно известны, и стандартный потенциал электрода $Pb^{4+}|Pb$ также известен неточно ($\varphi^\circ \approx 0{,}7$ *в*). В табл. XX, 2 (см. стр. 523) можно найти стандартный потенциал положительного электрода аккумулятора:

$$PbSO_4,\ PbO_2,\ H_2SO_4 \,|\, Pb;\quad \varphi^\circ_{PbO_2,\ PbSO_4} = 1{,}686\ в$$

В соответствии с уравнением реакции на положительном электроде аккумулятора (см. стр. 566) его потенциал выражается уравнением

$$\varphi_{PbO_2,\ PbSO_4} = \varphi^\circ_{PbO_2,\ PbSO_4} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{H_2O}}{a^4_{H^+} a_{SO_4^{2-}}} = 1{,}685 - \frac{0{,}05916}{2} \lg \frac{a^2_{H_2O}}{a^4_{H^+} a_{SO_4^{2-}}}$$

Суммируя электродные потенциалы, получаем э. д. с. свинцового аккумулятора

$$E = \varphi_{PbO_2,\ PbSO_4} - \varphi_{Pb^{2+}} = 1{,}685 + 0{,}352 + \frac{0{,}05916}{2} \lg \frac{a^4_{H^+} a_{SO_4^{2-}}}{a^2_{H_2O}} + \frac{0{,}05916}{2} \lg a_{SO_4^{2-}}$$

откуда

$$E = 2{,}037 + 0{,}05916 \lg \frac{a^2_{H^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{H_2O}} \qquad \text{(XXIII, 2)}$$

Так как (см. примечание на стр. 372)

$$a^2_{H^+} a_{SO_4^{2-}} = a^3_{\pm} = \gamma^3_{\pm} 4m^3$$

то выражение (XXIII, 2) преобразуется в уравнение

$$E = 2{,}037 + 0{,}05916 \lg \frac{\gamma^3_{\pm} 4m^3}{a_{H_2O}} \qquad \text{(XXIII, 3)}$$

согласующееся с уравнением (XXIII, 1).

В процессе разряда аккумулятора концентрация серной кислоты уменьшается, а при заряжении раствор становится вновь более концентрированным.

Щелочной кадмиево-никелевый аккумулятор в заряженном состоянии представляет собой электрохимический элемент

$$(-)\ Cd\ |\ Cd(OH)_2,\ KOH\ (20\%)\ \|\ KOH\ (20\%),\ Ni(OH)_2,\ Ni(OH)_3/Ni\ (+)$$

Суммарная реакция в этом элементе

$$Cd + 2Ni(OH)_3 \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Значение ΔG для этой реакции не должно зависеть от концентрации щелочи, так как в суммарной реакции принимают участие только твердые вещества. Однако реакции на электродах сопровождаются изменением концентрации щелочи и образованием разности концентраций у двух электродов:

$$Cd + 2OH^- \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} Cd(OH)_2 + 2e$$

$$2Ni(OH)_3 + 2e \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$$

Эта разность должна вызвать концентрационную поляризацию, которая уменьшает э. д. с. элемента. Однако в результате естественного перемешивания в условиях близости электродов эта разность концентраций практически не возникает.

Э. д. с. кадмиево-никелевого аккумулятора равна приблизительно 1,36 *в*. Используются также щелочные аккумуляторы, в которых кадмий и окись кадмия заменены железом и закисью железа.

В *серебряно-цинковом аккумуляторе* анодом является пористая цинковая пластинка, катодом — окислы серебра Ag_2O и AgO, полученные электролитическим окислением металлического серебра. Электролит — концентрированный раствор КОН, насыщенный цинкатом калия $Zn(OK)_2$. Заряженный аккумулятор может быть представлен в виде

$$(-)\ Zn\ |\ Zn(OK)_2 + KOH\ (40\%)\ |\ AgO \text{ или } Ag_2O\ |\ Ag\ (+)$$

Суммарная реакция в этом элементе

$$AgO + Zn \underset{\text{заряд}}{\overset{\text{разряд}}{\rightleftarrows}} ZnO + Ag$$

Процесс идет в две стадии: AgO восстанавливается сначала до Ag_2O, затем — до металлического серебра. Э. д. с. элементов с катодом AgO равна 1,86 *в*, с катодом Ag_2O — 1,58 ÷ 1,60 *в* (при 25 °С). При малых плотностях тока напряжение падает на 0,3 *в* при переходе от первой стадии ко второй. Практически используется только вторая стадия.

После разряда аккумулятора имеем

$$(-)\ Zn\ |\ ZnO,\ Zn(OK)_2 + KOH\ (40\%)\ |\ Ag\ (+)$$

В этих аккумуляторах в отличие от свинцовых и щелочных электролит в реакциях заряда и разряда не участвует, поэтому его можно брать очень мало. Это обстоятельство позволило создать аккумуляторы, имеющие очень эффективную конструкцию: электроды помещены вплотную друг к другу и разделены только тонким слоем целлофана. Весь электролит находится в порах электродов. Серебряно-цинковые аккумуляторы имеют большую емкость, высокую энергию и высокую мощность на единицу массы и объема, поэтому они широко применяются там, где необходимы аккумуляторы небольшого размера.

§ 2. Проблема топливных элементов

При работе любого химического источника тока протекает суммарная химическая реакция взаимодействия окислителя (активное вещество положительного электрода) с восстановителем (активное вещество отрицательного электрода). Максимальная электрическая работа, получаемая при работе источника тока, равна убыли изобарного потенциала для этой реакции:

$$A' = -\Delta G$$

Для промышленного производства электрической энергии на тепловых электростанциях также используется химическая энергия реакции взаимодействия окислителя (кислорода воздуха) с восстановителем (топливо). Однако в этом случае превращение энергии идет сложным путем: химическая энергия превращается сначала в теплоту, затем в механическую и лишь после этого — в электрическую энергию. Максимальная электрическая работа, получаемая при таком превращении, определяется тепловым эффектом реакции ($Q_p = \Delta H$):

$$A' = Q_p \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Теоретически эффективность превращения химической энергии в электрическую через теплоту очень мала, поэтому уже начиная с конца XIX века ученые пытались создать устройства, непосредственно превращающие химическую энергию в электрическую.

Для этого требуется разработка гальванических элементов, в которых реакции окисления топлива и восстановления кислорода протекают электрохимическим путем. Первые попытки создать такие *топливные элементы* оказались неудачными из-за очень малой скорости реакции электрохимического окисления обычных видов топлива. Лишь в последние годы в результате применения различных катализаторов и усовершенствования конструкций элементов удалось создать первые удовлетворительно работающие лабораторные макеты топливных элементов, использующих газообразное топливо. Наиболее реакционноспособным видом топлива

является водород. Водородно-кислородные элементы обычно изготовляют с применением мелкопористых угольных или никелевых электродов, погруженных в щелочной раствор электролита. Схематически такой элемент можно представить в виде

$$(-)\,(Ni)H_2\,|\,KOH\,(30—40\%)\,|\,O_2(Ni)\,(+)$$

При работе элемента на отрицательном электроде протекает электродная реакция

$$2H_2 + 4OH^- \longrightarrow 4H_2O + 4e^-$$

а на положительном

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$$

Суммарная реакция

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O\ (ж)$$

Выше было указано (см. гл. XX. 11), что теоретическое значение э. д. с. водородно-кислородного элемента при 25 °С равно 1,229 *в* и не зависит от состава раствора — электролита.

При разрядке водородно-кислородных элементов напряжение держится в пределах 0,7—0,9 *в*, в зависимости от плотности разрядного тока на электродах (в лучших конструкциях элементов плотность тока достигает 200—300 *ма/см*^{2}).

Другие виды газообразного топлива (окись углерода, углеводороды) практически могут быть использованы в топливных элементах только при повышенных температурах (выше 400—500 °С). В таких высокотемпературных элементах в качестве электролита используют либо расплавы углеродистых солей щелочных металлов, либо твердые электролиты с анионной (кислородной) проводимостью.

Попытки непосредственно использовать твердый уголь в топливных элементах пока не увенчались успехом. Уголь может быть использован только после предварительной газификации его. Если газификацию осуществить при помощи CO_2, наблюдается следующая последовательность реакций:

газификация

$$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$$

в топливном элементе

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$$

суммарная реакция

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

Разработка топливных элементов находится еще в начальной стадии. Принципиально доказана возможность использования некоторых видов топлива в топливных элементах и превращения их

химической энергии в электрическую с практическим к. п. д. до 75—90% (в тепловых машинах к. п. д. не превышает 40%). Однако вследствие разных технологических и эксплуатационных трудностей (недостаточная длительность работы, повышенные требования к чистоте топлива и др.) экономические преимущества топливных элементов, даже с учетом более высокого к. п. д. использования топлива, пока еще не ясны; поэтому вопрос о возможности использования их для производства электроэнергии вместо тепловых электростанций требует еще дальнейшего изучения. Несомненно, однако, что для более ограниченных целей топливные элементы в ближайшем будущем найдут широкое применение.

ГЛАВА XXIV

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

§ 1. Введение. Электролиз

В предыдущих главах были рассмотрены равновесные состояния процессов внутри электролитов с участием ионов (электролитическая диссоциация, гидролиз, сольватация и т. д.) и процессов на электродах (электрохимические реакции и характеризующие их параметры — обратимые электродные потенциалы). Эти состояния не зависят от времени, к ним применимы оба основных закона термодинамики. Поэтому соответствующие закономерности называются термодинамическими, а раздел электрохимии, посвященный им, — *термодинамикой электрохимических процессов.* Для электродных процессов равновесие характеризуется отсутствием электрического тока.

Процесс прохождения электрического тока конечной силы не является равновесным, и явления, связанные с прохождением тока, зависят от времени. Мы рассмотрели уже такие явления, как электропроводность электролитов, и касались явлений трения. При этих явлениях с течением времени состояние раствора и отдельных его частей изменяется *. Кроме того, параметры, характеризующие процесс, зависят от силы тока, величина которого может быть регулируема извне.

В этой главе рассмотрены электродные процессы в их зависимости от силы тока, т. е. неравновесные, главным образом стационарные процессы, протекающие на электродах во времени. Этот раздел электрохимии называется *кинетикой электрохимических* (или *электродных*) *процессов* или кратко — *электрохимической кинетикой* **.

---

* При соблюдении постоянства известных граничных условий состояние каждой части раствора при прохождении тока может оставаться неизменным в течение неопределенного значительного промежутка времени. Подобного типа неравновесные состояния называются *стационарными.* Такие состояния возможны также при переносе тепла, диффузии растворенного вещества и при других необратимых процессах.

** Учение об электропроводности растворов обычно не включается в этот раздел, хотя формально оно является частью электрохимической кинетики, если учение об электролитах считать частью электрохимии, а ие учения о растворах.

Электрохимическая кинетика основывается как на общих положениях химической кинетики, так и на частных закономерностях, характерных только для электрохимических процессов. Так, следует отметить справедливость для электрохимии основного постулата химической кинетики, применимость понятия энергии активации для многих электрохимических процессов, положительное влияние температуры на скорость электролиза и т. п.

Электрический ток может протекать в результате замыкания электрохимического элемента, образуемого электродами и электролитом, или под влиянием приложенной к системе электроды — электролит внешней разности потенциалов. В последнем случае явления, проходящие на границах электрод — электролит, называются *электролизом* и состоят в выделении веществ (металлы, газы) из электролита на электроде, в растворении вещества электрода и в изменении состава электролита вблизи поверхности электрода.

Электролитические методы получения металлов (алюминия, магния) из солевых расплавов, получение газообразного хлора и раствора щелочи электролизом растворов поваренной соли, производство персульфата, перхлората и перманганата, окисление и восстановление органических веществ (получение иодоформа, электрохлорирование бензола, электровосстановление нитробензола) и многие другие технические применения электролиза приобретают все большее значение.

Наряду с общими закономерностями кинетики гетерогенных процессов достаточно отчетливо выражена и специфичность электрохимических процессов.

Прежде всего необходимо отметить, что электрохимическим путем можно проводить и такие реакции, которые химическим путем при обычной температуре не идут. Самопроизвольные реакции всегда сопровождаются уменьшением свободной энергии; электрохимическим же путем можно проводить реакции, сопровождающиеся увеличением свободной энергии. Например, реакция разложения воды при обычной температуре не идет, но процесс соединения водорода с кислородом в присутствии катализатора протекает легко. Электрохимическим путем (электролизом) вода легко разлагается уже при обычной температуре.

Возможности электросинтеза шире, чем возможности обычного химического синтеза, так как необходимая свободная энергия доставляется системе извне в виде энергии электрического тока.

Суммарную скорость электрохимического процесса можно не только легко определить по величине силы тока, протекающего в цепи, но и регулировать путем изменения силы тока.

Скорость электрохимического процесса зависит от э. д. с., т. е. от разности потенциалов между электродами, и существенно зависит от условий диффузии ионов. Аналогично скорость отдельного электродного процесса должна зависеть от потенциала электрода.

Определяющее влияние на скорость электродного процесса часто оказывает диффузия ионов.

Энергия активации электрохимического процесса часто связана с падением потенциала в двойном электрическом слое. Другими словами, наличие электростатического поля на границе раздела электрод — раствор должно влиять на скорость электрохимического процесса, поскольку последний так или иначе связан с переходом заряженных частиц через эту границу раздела.

Электрический ток вызывает, как уже было сказано, изменения на поверхности электродов, зависящие от многих факторов и прежде всего от силы тока. Изменение электрического состояния электрода (его потенциала, плотности заряда двойного электрического слоя) под влиянием проходящего через границу раздела электрического тока называется *поляризацией электрода*. Рассмотрим последовательно концентрационную поляризацию и химическую или электрохимическую поляризацию электродов. При поляризации потенциал электрода изменяется по сравнению с тем «равновесным» значением, которое он имел в данном растворе при отсутствии тока. Он может, изменяясь, или оставаться равновесным, отвечающим электрохимическому равновесию электрода с раствором в новых условиях, или становиться неравновесным. В последнем случае имеется перенапряжение.

§ 2. Токи обмена

Равновесие между раствором и электродом, имеющим определенный потенциал, является динамическим равновесием, при котором происходит непрерывный обмен заряженными частицами между электродом и раствором. При равновесии скорости перехода частиц в противоположных направлениях одинаковы. Количество электричества, переходящее в этих условиях в единицу времени от электрода к раствору и обратно, называется *током обмена*.

Существование тока обмена можно доказать методом изотопных индикаторов. Так, погрузив насыщенную водородом пластину из платинированной платины в раствор, содержащий тяжелую воду, можно через некоторое время в газовой фазе обнаружить дейтерий и по количеству его рассчитать силу тока обмена *.

Иначе ведут себя идеально поляризуемые электроды, в которых обкладки двойного электрического слоя могут находиться в элек-

* Одиако иеобходимо указать, что найдеиный таким образом ток обмена ие равеи току обмена системы $H_3O^+|H_2$, Pt, так как между реакционной способиостью различиых изотопов водорода имеется иекоторое различие. Ток обмеиа между газообразиым дейтерием и ионами дейтерия иесколько меньше тока обмена между газообразным водородом и иоиами водорода. На различиях в токах обмена (и, по-видимому, в переиапряжениях) основано электролитическое разделение водорода и дейтерия. При электролизе смеси из обычной и тяжелой воды водород выделяется легче дейтерия, причем последний в виде тяжелой воды коицеитрируется в растворе.

тростатическом равновесии и не обмениваться заряженными частицами в отсутствие тока.

Очевидно, при прохождении электрического тока через границу электрод — раствор двухсторонний ток обмена имеется, но на него накладывается, как правило, несравненно больший односторонний ток, определяемый э. д. с. элемента или приложенной внешней разностью потенциалов. При этом величина тока обмена, обратного по направление наложенному извне току, может измениться по сравнению с величиной его в равновесных условиях (отсутствие тока), так как она зависит от потенциала электрода, концентрационной поляризации и других факторов.

§ 3. Концентрационная поляризация

Концентрационная поляризация обусловлена уменьшением в процессе электролиза концентрации ионов, определяющих потенциал у поверхности электрода.

Рассмотрим в качестве примера процесс электролиза раствора азотнокислого серебра с концентрацией c° *г-моль/см*^{3} в присутствии значительного количества KNO_3. В качестве катода используем маленькую серебряную проволоку, а в качестве анода — кусок платиновой жести с очень большой поверхностью. В отсутствие тока потенциал катода может быть вычислен по уравнению Нернста [см. уравнение (XX, 15)]

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln c^\circ \qquad \text{(XXIV, 1)}$$

Приложим к электродам небольшую разность потенциалов. При этом на катоде начнется восстановление ионов серебра в металлическое серебро. Так как серебряный электрод является обратимым, то восстановление ионов Ag^+ будет происходить, как бы мало ни отклонился при наложении внешней разности потенциалов потенциал серебряного электрода от своего равновесного значения. При прохождении тока концентрация ионов серебра в непосредственной близости от катода уменьшается, а концентрация их в остальной части раствора и у поверхности анода остается постоянной. Таким образом, возникает некоторый градиент концентраций, вызывающий диффузию ионов из объема раствора к поверхности электрода *, а электрод принимает потенциал φ', соответствующий

* Чтобы не усложнять картину, не учитывается то, что движение разряжающихся частиц к электроду происходит также под влиянием электрического поля в растворе. Такое движение в электрохимии называют *миграцией*. В электростатическом поле происходит миграция как разряжающихся на электроде ионов, так и неразряжающихся. Если к раствору добавить большое количество электролита (фон), ионы которого не восстанавливаются на электроде, то лишь незначительная часть тока в растворе будет обусловлена миграцией восстанавливающихся частиц, и ею можно пренебречь. В рассмотренном примере фоном является азотнокислый калий.

новому значению концентрации $c^{(s)}$ у его поверхности:

$$\varphi' = \varphi^\circ + \frac{RT}{F} \ln c^{(s)} \qquad \text{(XXIV, 2)}$$

По мере прохождения тока градиент концентрации у катода увеличивается, и подача ионов из глубины раствора путем диффузии усиливается. Через некоторое время создаются такие условия, при которых количество ионов, исчезающих благодаря реакции, становится равным количеству ионов, которое подводится к поверхности электрода в результате диффузии. Устанавливается некоторое стационарное, т. е. не изменяющееся во времени, распределение ионов у катода.

В стационарных условиях сила тока, проходящего через раствор, определяется количеством грамм-ионов n_i, продиффундировавших к электроду в единицу времени. Согласно закону Фика это количество равно

$$n_i = Ds \frac{c^\circ - c^{(s)}}{l} \qquad \text{(XXIV, 3)}$$

где D — коэффициент диффузии разряжающегося иона; s — площадь поверхности электрода; l — толщина слоя, в котором происходит уменьшение концентрации от c° до $c^{(s)}$, т. е. толщина диффузионного слоя.

Чтобы вычислить силу тока I, текущего к электроду, необходимо величину n_i умножить на zF, где z — число электронов, исчезающих при восстановлении одного иона; F — число Фарадея (в рассмотренном случае для $AgNO_3$ $z = 1$).

$$I = zF\,Ds \frac{c^\circ - c^{(s)}}{l} \qquad \text{(XXIV, 4)}$$

При увеличении силы тока величина $c^{(s)}$ уменьшается и при достижении некоторого предельного значения силы тока, называемого предельным током диффузии $I_д$, становится равной нулю. Поэтому предельный ток диффузии равен

$$I_д = zF\,Ds \frac{c^\circ}{l} \qquad \text{(XXIV, 5)}$$

Из уравнений (XXIV, 4) и (XXIV, 5) получим:

$$c^{(s)} = c^\circ \left(1 - \frac{I}{I_д}\right) \qquad \text{(XXIV, 6)}$$

Подставив полученное выражение для $c^{(s)}$ в уравнение (XXIV, 2) и вычтя из результата уравнение (XXIV,1), найдем, что сдвиг потенциала, обусловленный концентрационной поляризацией, будет

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_д}\right) \qquad \text{(XXIV, 7)}$$

Концентрационная поляризация наблюдается в различных процессах промышленного электролиза, при работе аккумуляторов и др.

Величины $\Delta\varphi$ обоих электродов складываются в *электродвижущую силу концентрационной поляризации*, направленную против приложенной к электролитической ванне разности потенциалов, поэтому последняя должна быть увеличена на э. д. с. концентрационной поляризации, чтобы была получена необходимая для электролиза сила тока. Так как в электрохимических производствах при электролизе применяют токи довольно большой плотности, возникают значительные э. д. с. поляризации, вызванные изменениями концентраций у поверхности электродов. Появление э. д. с. концентрационной поляризации увеличивает расход электрической энергии, поэтому устранение или уменьшение концентрационной поляризации является важной практической проблемой. Одной из основных мер уменьшения концентрационной поляризации является перемешивание растворов. Возникновение концентрационной поляризации снижает э. д. с. химических источников тока при их работе. Избежать этого снижения удается путем создания особых условий эксплуатации источников тока или применения насыщенных растворов солей с избытком твердой соли (элемент Вестона).

Явления концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде и предельного тока диффузии лежат в основе широко используемого полярографического метода анализа (см. § 12).

§ 4. Идеально поляризуемые электроды. Электрохимическая поляризация

Разложение веществ под влиянием электрического тока происходит лишь в определенных условиях. В отличие от проводников первого рода протекание электрического тока через проводники второго рода (электролиты), а следовательно, и разложение веществ происходит только при достаточных напряжениях. Это противоречит закону Ома в его обычной форме, согласно которому сила тока в цепи всегда пропорциональна напряжению:

$$I = \frac{E}{R}$$

При создании напряжения и постепенном его увеличении сила тока в цепи остается незначительной до тех пор, пока напряжение не достигнет некоторой величины, после чего наблюдается возрастание силы тока и наступает собственно электролиз. Особенно резко возрастает сила тока при электролизе, в процессе которого выделяются твердые вещества или газы. На рис. XXIV, 1 зависимость между силой тока и напряжением показана в виде

графической схемы. Кривая *1* характеризует цепь проводников первого рода. Кривая *2* относится к цепи, составленной из проводников первого и второго рода.

Попытаемся объяснить специфическую зависимость силы тока от напряжения, наблюдаемую при прохождении электрического тока через электролиты. Опустим два платиновых электрода в электролитическую ванну, наполненную раствором соляной кислоты, и соединим их с источником электричества, сконструированным так, что можно менять подаваемое напряжение. В начальный момент (внешнее напряжение равно нулю) потенциалы обоих платиновых электродов, очевидно, одинаковы. При включении даже небольшого напряжения во внешней цепи между электродами потечет ток, причем к одному из электродов электроны будут поступать, а из другого уходить. Электроны не могут непосредственно проходить через электролит, поэтому если на электродах отсутствуют электрохимические процессы, то на одном электроде число электронов будет увеличиваться, а на другом — уменьшаться. Другими словами, один из электродов будет заряжаться отрицательно, а другой — положительно, вследствие чего соответствующие двойные электрические слои будут изменяться и возникнет разность потенциалов между электродами, направленная против напряжения, даваемого внешним источником. Постепенно увеличиваясь, эта разность потенциалов станет равной приложенной извне разности потенциалов, после чего ток прекратится. Практически при отсутствии электрохимического процесса тока не будет, так как для изменения заряда двойного слоя достаточно очень малого количества электричества. В описанном случае мы наблюдаем поляризацию электродов в наиболее простой форме.



Рис. XXIV, 1. Зависимость силы тока от напряжения в цепях с проводниками первого рода (*1*) и с проводниками первого и второго рода (*2*).

Сильная поляризация наблюдается на металлах (платина, золото, ртуть), в растворах солей щелочных металлов, например на ртутном электроде, который опущен в 0,1 н. раствор хлористого калия, тщательно очищенный от кислорода и других окислителей. Ртуть практически не отдает своих ионов раствору, а отсутствие ионов ртути в растворе делает невозможным и выделение их на электроде. Выделение водорода из нейтрального раствора возможно лишь при значительном отрицательном потенциале электрода. Выделение калия из 0,1 н. раствора требует еще большего отрицательного потенциала ($\varphi = -2{,}983$ *в*).

В рассмотренном случае (ртуть в растворе KCl) двойной электрический слой не образуется. При сообщении этому электроду некоторого заряда от внешнего источника электрод приобретает некоторый потенциал, который может изменяться непрерывно в результате изменения сообщаемого электроду заряда. При этом плотность заряда на поверхности электрода непрерывно изменяется, но какой-либо электрохимический процесс отсутствует. Это свойство данный электрод сохраняет только в определенном интервале значений потенциала. Электроды подобного типа называются *идеально поляризуемыми.*

Таким образом, если отсутствует электрохимический процесс, пропускание электричества через электролит приводит к чисто физическому процессу заряжения электродов, к изменению их потенциалов. Возникает электродвижущая сила, направленная против внешнего напряжения, и ток прекращается.

Поляризация электродов происходит и при наличии электродных процессов, однако чем легче металлический электрод обменивается ионами с раствором (чем больше ток обмена), тем меньше поляризация. Так, увеличение отрицательного заряда электрода (сдвиг потенциала его в отрицательную сторону) сейчас же вызывает выделение некоторого числа катионов металла из раствора, которые связывают электроны металла и сдвигают потенциал электрода в положительную сторону. Металлический электрод, опущенный в раствор соли такого же металла, является мало поляризуемым.

При включении большего напряжения происходит дальнейший процесс заряжения и изменения потенциала электродов, который будет продолжаться до тех пор, пока поляризация не приведет к возникновению электрохимических процессов, сопровождающихся потреблением и получением электронов. Тогда начнется электролиз в полном смысле этого слова и через систему начнет протекать уже стационарный ток. В этом случае проявляется полностью электрохимическая (химическая) поляризация со своей э. д. с., направленной против приложенной извне разности потенциалов.

Так, в растворе соляной кислоты на отрицательно заряженном электроде (катоде) может возникнуть лишь единственный электродный процесс, связанный с потреблением электронов, — процесс разряда ионов гидроксония:

$$2H_3O^+ + 2e \longrightarrow 2H_2O + H_2 \text{ (адс. на Pt)} \longrightarrow 2H_2O + H_2 \text{ (газ)}$$

Эта реакция характерна для водородного электрода. Равновесию между ионами H_3O^+ (при $a_+ = 1$) и молекулярным газообразным водородом ($p = 1$ *атм*) соответствует вполне определенный потенциал, условно принимаемый равным нулю. При этом потенциале имеется равновесие динамического характера, т. е. на

границе электрод — раствор одновременно протекает как процесс разряда ионов гидроксония, так и процесс ионизации адсорбированного водорода, а на границе электрод | газ — процессы адсорбции и десорбции водорода. При этом скорости противоположных процессов равны. Если поляризовать водородный электрод катодно, т. е. подводить к нему электроны, то равновесие нарушится и преимущественно будет происходить разряд ионов гидроксония. Отсюда ясно, что разряд ионов гидроксония и выделение молекулярного водорода будут наблюдаться лишь по достижении равновесного потенциала водородного электрода, соответствующего активности иона гидроксония в растворе и давлению выделяющегося H_2 (при отсутствии перенапряжения). Этим и определяется предельное значение поляризации катода при электролизе с выделением водорода.

При электролизе соляной кислоты на аноде при достижении определенного потенциала наблюдается выделение хлора. Этому процессу должен соответствовать потенциал хлорного электрода, зависящий от концентрации Cl в растворе $\left(\varphi^\circ_{Cl^-} = 1{,}36\ в \text{ при } a_{Cl^-} = 1 \text{ и } p_{Cl_2} = 1\ атм\right)$.

Таким образом, причиной неприменимости к электролитам закона Ома в обычной форме является возникновение обратно направленной э. д. с. поляризации электродов, поэтому при наличии электролита в цепи этот закон следует писать в несколько измененной форме:

$$I = \frac{E - E_п}{R}$$

где $E_п$ — э. д. с. поляризации.

Предельное значение этой величины для определенных условий (активность соответствующих ионов должна быть известна) может быть вычислено при помощи таблицы стандартных потенциалов, соответствующих возникающим электродным процессам, и уравнения Нернста:

$$E_п = \varphi_1 - \varphi_2 = \varphi^\circ_1 - \varphi^\circ_2 + \frac{RT}{z_+F} \ln a_+ + \frac{RT}{z_-F} \ln a_-$$

При этом предполагается, что концентрационная поляризация сведена к нулю и $c^{(s)} = c^\circ$.

Например, при электролизе HCl, aq э. д. с. поляризации должна равняться э. д. с. хлоро-водородного электрохимического элемента (т. е. элемента с хлорным и водородным электродами). Значение э. д. с. этого элемента зависит от концентрации раствора и условий выделения газообразных водорода и хлора. Так, на электродах (если отсутствует перенапряжение H_2 и Cl_2 — см. § 6 этой главы) при $a_{HCl} = 1$ и $P = 1\ атм$

$$E_п = \varphi^\circ_{Cl_2 | Cl^-} - \varphi^\circ_{H_2 | H^+} = 1{,}36 - 0 = 1{,}36\ в$$

Таким образом, разложение веществ путем электролиза происходит лишь при определенном, характерном для данного раствора и электродов напряжении, зависящем от концентрации раствора.

§ 5. Напряжение разложения

Минимальная разность потенциалов, которую необходимо создать между электродами, чтобы электролиз начался, называется *напряжением разложения* электролита. Очевидно, эта величина равна сумме *потенциалов разряда* ионов на электродах. При отсутствии перенапряжения (см. ниже) на электродах напряжение разложения равно сумме равновесных потенциалов электродов, образующихся после начала электролиза (в выше разобранном примере—электролиз HCl, а aq — равно сумме равновесных потенциалов хлорного и водородного электродов). При наличии перенапряжения хотя бы на одном электроде напряжение разложения больше суммы равновесных потенциалов.

Величина напряжения разложения более или менее точно может быть определена для данного электролита определенной концентрации лишь в случае выделения на электродах чистых твердых веществ. Если при электролизе на электродах образуются твердые или жидкие растворы, и особенно при выделении газов, напряжение разложения зависит от формы и размеров электродов, характера их поверхности, условий удаления газов и многих других обстоятельств, подчас не учитываемых. Поэтому величина напряжения разложения не может служить однозначной характеристикой для любого электролита при различных условиях, так же как и величины потенциалов разряда ионов. Величина э. д. с. электрохимической поляризации при электролизе отражает э. д. с., реально возникающую при приложении внешней разности потенциалов и противодействующую электролизу независимо от того, протекает ли электролиз или он подавлен э. д. с. электрохимической поляризации. В частном случае возникающая на электродах предельная поляризация может быть как раз лишь незначительно меньше, чем приложенная разность потенциалов. Тогда эта разность равна сумме потенциалов разряда ионов (напряжению разложения).

Из приведенных выше соображений ясно, что минимальная величина напряжения разложения должна быть равна э. д. с. поляризации.

Величины э. д. с. поляризации при электролизе различных веществ представлены в табл. XXIV, 1, из которой видно, что электродвижущие силы поляризации при электролизе кислородсодержащих кислот и щелочей средних концентраций на платиновых электродах оказываются близкими. Так как эти величины характеризуют свободную энергию, необходимую для электролиза

Таблица XXIV, 1. **Предельная э. д. с. поляризации при электролизе растворов некоторых веществ**

Электролит	Предельная э. д. с. поляризации, *в*	Электролит	Предельная э. д. с. поляризации, *в*	Электролит	Предельная э. д. с. поляризации, *в*
H_2SO_4	1,67	NH_4OH	1,74	HCl 1 н.	1,31
HNO_3	1,69	Na_2SO_4	2,21	HCl 0,5 н	1,34
H_3PO_4	1,70	$ZnSO_4$	2,35	HCl $^1/_6$ н.	1,41
NaOH	1,69	$AgNO_3$	0,70	HCl $^1/_{16}$ н.	1,62
KOH	1,67	HCl 2 н.	1,26	HCl $^1/_{32}$ н.	1,69

растворов различных веществ, то, по-видимому, при электролизе целого ряда веществ протекают одинаковые процессы как на катоде, так и на аноде. Действительно, в этих растворах на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород. В растворах кислот выделение водорода на катоде, очевидно, происходит по схеме

$$2H_3O^+ + 2e \longrightarrow 2H_2O + H_2$$

т. е. разряжаются ионы гидроксония. В растворах щелочей также происходит разряд ионов гидроксония, а не ионов щелочного металла. Однако вследствие незначительной концентрации H_3O^+ при большой силе тока, переносимого главным образом ионами щелочных металлов, не может быть обеспечен подход к электроду достаточных количеств ионов гидроксония и выделение значительных количеств водорода. По-видимому, в щелочи водород выделяется путем непосредственного разложения молекул воды, адсорбированных на электроде:

$$2H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^- + H_2$$

Ранее предполагали, что выделение водорода из растворов щелочей и солей щелочных металлов происходит по другой схеме, например для KOH, aq:

$$2K^+ + 2e \longrightarrow 2K$$
$$2K + 2H_2O \longrightarrow 2KOH + H_2$$

т. е. вначале разряжаются ионы щелочного металла, а затем образовавшиеся атомы щелочного металла взаимодействуют с водой, в результате чего образуются щелочь и водород. Таким образом, предполагалось, что выделение водорода есть следствие уже вторичного процесса — химического взаимодействия щелочного металла с водой. Это представление не соответствует действительности. Поскольку имеется водный раствор, в электролите присутствуют два сорта катионов (например, в растворе KCl K^+ и H_3O^+).

При изменении потенциала электрода в отрицательную сторону вначале достигается потенциал разряда ионов гидроксония, который в нейтральном растворе при $p = 1$ *атм* равен всего —0,4 *в*, и начинается указанный выше процесс выделения газообразного водорода.

Разряд же ионов калия, как это видно из табл. XX, 1, может происходить лишь при высоких отрицательных потенциалах (при $a_{K^+} = 1$ лишь при потенциале —2,9 *в*), что при электролизе водных растворов вообще невозможно, так как при гораздо меньшем напряжении (1,3—1,7 *в*) в зависимости от концентрации кислоты начинается выделение H_2 и O_2.

Выделение кислорода из щелочных растворов может быть следствием единственно возможной электродной реакции — разряда ионов гидроксила на аноде:

$$4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2$$

При электролизе кислот, где концентрация ионов гидроксила очень мала, кислород выделяется в результате непосредственного разложения молекул воды на аноде по схеме

$$6H_2O - 4e = 4H_3O^+ + O_2$$

При больших потенциалах ($\varphi = 2{,}5 - 3$ *в*) могут идти другие анодные процессы, например при электролизе растворов хлорной кислоты начинается выделение кислорода из молекул $HClO_4$.

Ранее предполагалось, что в растворах кислородсодержащих кислот или их солей разряжаются соответствующие анионы, а выделение кислорода является следствием взаимодействия образовавшихся радикалов последних с водой.

Например:

$$2SO_4^{2-} - 4e = 2SO_4$$

$$2SO_4 + 6H_2O = 2SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + O_2$$

Это предположение неправильно. Ионы OH^- обладают наименьшим потенциалом разряда (+1,23 *в*), а потому при электролизе указанных солей выделение кислорода обусловлено разрядом иона гидроксила.

В растворах щелочи, где концентрация H_3O^+ очень мала, потенциал его разряда оказывается величиной отрицательной ($\approx 0{,}8 - 1$ *в*).

Таким образом, при электролизе кислот, щелочей и соответствующих солей щелочных и щелочноземельных металлов на электродах протекает единственный процесс разложения воды, т. е. выделение водорода и кислорода является первичным процессом при электролизе. Роль остальных ионов сводится лишь к обеспечению достаточной для электролиза электропроводности. Следует

подчеркнуть, что близость э. д. с. поляризации при электролизе кислородсодержащих кислот и щелочей наблюдается только при использовании электродов из определенных металлов (Pt, Pd), на которых мало перенапряжение водорода.

Для растворов других веществ э. д. с. поляризации является уже специфической величиной, что указывает на различный характер электродных процессов для разных веществ.

В растворах солей металлов менее электроотрицательных, чем водород, на катоде может выделяться уже металл. При электролизе кислот (не содержащих кислорода) и их солей на аноде, как правило, разряжаются соответствующие анионы.

Интересно поведение соляной кислоты. В концентрированных растворах на аноде выделяется хлор, а в разбавленных — кислород, причем меняется э. д. с. поляризации (см. табл. XXIV, 1). С разбавлением кислоты уменьшается активность ионов хлора и согласно формуле (XI, 14а) равновесный потенциал хлорного электрода делается более положительным, чем потенциал разряда ионов OH^-, поэтому и происходит изменение анодного процесса: существенно уменьшается разряд ионов хлора и происходит разряд ионов гидроксила или молекул воды и выделение кислорода.

§ 6. Перенапряжение

При электрохимической поляризации электродов электролитической ячейки электролиз может начаться после того, как приложенная извне разность потенциалов достигает величины, равной (вернее очень незначительно превышающей) э. д. с. электрохимической поляризации, которая равна разности обратимых потенциалов электродов электрохимической ячейки (потенциалы разряда ионов).

Однако во многих случаях для того, чтобы электролиз начался, необходимо приложить к электролитической ванне извне разность потенциалов, на конечную величину бóльшую, чем разность равновесных потенциалов электродов, образующихся при электролизе. Как было сказано выше, эта минимальная величина приложенной извне разности потенциалов называется *напряжением разложения*. Разность между напряжением разложения и суммой равновесных потенциалов на электродах называется *перенапряжением*.

Так, на аноде для выделения аниона может потребоваться потенциал $\varphi = \eta_A + \varphi_A$ (где φ_A — равновесный потенциал анода, η_A — перенапряжение на аноде). На катоде для выделения катиона может оказаться необходимым потенциал $\varphi' = \varphi_K + \eta_K$ (где φ_K — равновесный потенциал катода; η_K — перенапряжение на катоде). Таким образом, перенапряжения на электродах равны

$$\eta_A = \varphi - \varphi_A \qquad \eta_K = \varphi' - \varphi'_K$$

Величина перенапряжения на электроде зависит от природы электрода, плотности тока, состава раствора и от других факторов. Перенапряжения на аноде и катоде при определенном электрохимическом процессе в элементе в сумме равны тому избыточному напряжению, которое необходимо приложить к электрической ванне сверх ее равновесной электродвижущей силы, чтобы начался электролиз. В избыточное напряжение кроме перенапряжения на электродах также включается омическое падение напряжения в растворе, соответствующее электросопротивлению этого раствора.

Величина перенапряжения различна для разных электрохимических процессов. Так, перенапряжение водорода на ртутном электроде при плотности тока $i = 10^{-4}$ *а/см*^{2} равно 0,94 *в*. В связи с большим практическим значением реакции выделения водорода для ряда технических процессов (электролиз воды, хлорный электролиз, эксплуатация аккумуляторов и гальванических элементов, коррозия) эта электрохимическая реакция и соответствующее перенапряжение изучены наиболее детально.

Таблица XXIV, 2. **Значение констант *a* и *b* уравнения Тафеля для реакции катодного выделения водорода на разных металлах при $t = 20$ °С**

Металл	Раствор	*a*	*b*
Свинец	H_2SO_4 1,0 н.	1,533	0,118
Таллий	H_2SO_4 1,7 н.	1,55	0,140
Ртуть	H_2SO_4 5,0 н.	1,400	0,116
	HCl 1,0 н.	1,390	0,119
	KOH 0,1 н.	1,430	0,093
Кадмий	H_2SO_4 1,7 н.	1,450	0,120
Цинк	H_2SO_4 1,0 н.	1,24	0,118
Олово	HCl 1,0 н.	1,24	0,116
Медь	HCl 0,1 н.	0,790	0,117
Серебро	HCl 1,0 н.	0,320	0,060
	HCl 5,0 н.	0,470	0 070
Железо	HCl 1,0 н.	0,770	0,130
	NaOH 4,8 н.	0,350	0,070
Никель	NaOH 0,11 н.	0,64	0,100
Кобальт	HCl 1,0 н.	0,62	0,140
Палладий	KOH 0,1 н.	0,637	0,125
Вольфрам	HCl 1,0 н.	0.23	0,040
	HCl 5,0 н.	0,550	0,110
Платина гладкая	HCl 1.0 н.	0,10 *	0,13 *
	+ NaOH 1,0 н. + Na_2SO_4 1,0 н.	0,31 *	0,197 *
	HCl 1,0 н.	0,3 **	0,14 **
Платина	HCl 0,5 н.	0,073	0,028

* Исправлено на концентрационную поляризацию.
** При $i > 1$ *а/см*^{2}.

Факт увеличения при электролизе концентрации адсорбированного водорода сверх равновесного значения экспериментально доказан для ряда металлов (Ni, Fe, Pd).

Уже в 1905 г. Тафель эмпирически вывел уравнение, которое связывает перенапряжение с плотностью тока, проходящего через раствор, т. е. со скоростью электрохимического процесса:

$$\eta = a + b \lg i \qquad \text{(XXIV,8)}$$

где η — перенапряжение, *в*; a и b — константы; i — плотность тока, $а/см^2$.

Смысл величины a ясен: если $i = 1\ а/см^2$, то $\eta = a$. Следовательно, величина a дает значение перенапряжения на различных металлах при плотности электрического тока, равной $1\ а/см^2$.

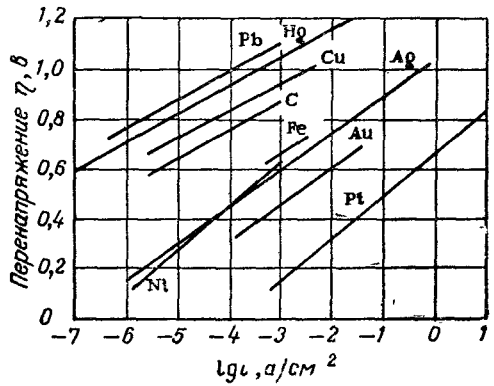


Рис. XXIV,2. Перенапряжение водорода на различных металлах.

Величина b мало зависит от материала электрода и является характеристикой самого электрохимического процесса; она приблизительно равна $2 \cdot 2{,}30\ RT/zF$, т. е. 0,116 *в* при $z = 1$ и при комнатной температуре. Это значит, что при увеличении плотности тока в 10 раз перенапряжение увеличивается на 0,116 *в*.

Величина a существенно зависит от материала электрода. Так, для платинового электрода $a = 0{,}3$ *в*, а для свинцового $a = 1{,}56$ *в* (см. табл. XXIV, 2).

На рис. XXIV, 2 показана зависимость перенапряжения водорода η от логарифма плотности тока на различных электродах. Хорошо видно, что формула Тафеля соответствует опыту в очень широком интервале величин i и что значения b близки для разных металлов в водных растворах. Те же величины b наблюдаются и для металлов, погруженных в раствор в метиловом спирте и эфире.

Формула Тафеля, естественно, неприменима при очень малых плотностях тока, так как из уравнения (XXIV, 8) следует, что $\eta = -\infty$ при $i = 0$, в то время как фактически $\eta = 0$ при $i = 0$.

Объяснение неприменимости этого уравнения при очень малых плотностях суммарного тока, а следовательно, и при малых η дано ниже (см. стр. 591).

§ 7. Теории водородного перенапряжения

В принципе перенапряжение является следствием относительно малой скорости электрохимического процесса. Электрохимические реакции являются сложными процессами с последовательными стадиями, и малая скорость любой из них приводит к нарушению равновесия и появлению перенапряжения. Рассмотрим эти стадии для перенапряжения водорода *.

Разряд ионов гидроксония, приводящий к выделению молекулярного водорода, казалось бы, является простейшей электродной реакцией, но и она оказывается довольно сложной, так как включает ряд последовательных стадий.

1. Диффузионная стадия. Электрохимический процесс протекает на электроде, поэтому необходима быстрая доставка ионов H_3O^+ к поверхности, что осуществляется за счет переноса ионов и их диффузии.

2. Стадия дегидратации. В ионе гидроксония протон прочно связан с молекулой воды, разряд гидроксония невозможен без предварительной дегидратации: $H_3O^+ \rightarrow H^+ + H_2O$.

3. Стадия разряда и адсорбции протона. Это и есть собственно электрохимический процесс: $H^+ + e \rightarrow H$. Образовавшиеся атомы водорода одновременно адсорбируют металлом:

$$H + Me \longrightarrow Me|H\ (адс)$$

Возможно, что стадии 2 и 3 совмещены в одном акте — разряде ионов гидроксония.

4. Стадия молизации или рекомбинации. По насыщении поверхности электрода адсорбированный водород молизуется и переходит в раствор:

$$2H(адс) \longrightarrow H_2\ (раств)$$

5. Стадия выделения газа. Образовавшиеся молекулы водорода пересыщают раствор и выделяются в виде пузырьков газа:

$$H_2\ (раств) \longrightarrow H_2\ (газ)$$

При катодной поляризации электроны поступают на электрод и замедление скорости какой-либо стадии автоматически приводит к увеличению катодного потенциала.

Теории перенапряжения различаются между собой по тому, какая из указанных стадий считается наиболее медленной, а следовательно, и лимитирующей скорость общего электрохимического процесса. Так, наименьшей скоростью по Мюллеру является

* Изучению перенапряжения водорода посвящено особенно много работ, имеется несколько теорий для объяснения этого явления.

скорость последней стадии (образование и выделение газообразной фазы); по Леблану — стадии дегидратации, по Смитсу — стадии разряда ионов; по Тафелю — процесса молизации, по Нернсту — стадии адсорбции.

Некоторые из этих теорий представляют лишь исторический интерес, поэтому остановимся только на тех, которые сохранили свое значение до настоящего времени.

Критерием правильности той или другой теории являются опытные факты, поэтому, естественно, справедливость той или иной теории перенапряжения определяется возможностью с помощью этой теории объяснить формулу Тафеля, согласующуюся с экспериментальным материалом. Однако все основные теории приводят при известных предположениях к формуле Тафеля.

Так, эта формула может быть выведена на основании рекомбинационной теории, что сделал в свое время сам Тафель.

Рекомбинационная теория. Длительное время наибольшим признанием пользовалась рекомбинационная теория перенапряжения, выдвинутая Тафелем еще в 1905 г. Согласно этой теории наиболее медленной является стадия молизации адсорбированного водорода, поэтому в процессе электролиза концентрация атомного водорода на поверхности увеличивается по сравнению с равновесной с молекулярным водородом (газ), что и приводит к сдвигу потенциала электрода в отрицательную сторону.

Действительно, согласно уравнению

$$H\ (адс) + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + e$$

увеличение концентрации адсорбированного водорода смещает электродное равновесие вправо. Скорость ионизации водорода увеличивается, а так как при этом электроны остаются на электроде, он увеличивает свой отрицательный заряд, а следовательно, и потенциал.

Скорость рекомбинации атомов водорода в молекулы пропорциональна квадрату поверхностной концентрации [H] адсорбированного на металле водорода:

$$\frac{\Delta n_{H_2}}{\Delta t} = k'[H]^2 \qquad (XXIV, 9)$$

С другой стороны, скорость электрохимического выделения водорода равна *

$$\frac{\Delta n'_{H_2}}{\Delta t} = \frac{1}{2F} I \qquad (XXIV.10)$$

* Так как сила тока I, т. е. количество протекшего в единицу времени электричества, равна произведению числа молей водорода, выделившихся в единицу времени, на $2F$ ($z = 2$), т. е.

$$\frac{\Delta n'_{H_2}}{\Delta t} 2F = I$$

Если лимитирующей стадией электрохимического выделения водорода является стадия молизации, т. е. скорость молизации водорода значительно меньше, чем скорости других стадий выделения водорода, то $\Delta n_{H_2}/\Delta t = \Delta n'_{H_2}/\Delta t$ и из уравнений (XXIV, 9) и (XXIV, 10) следует, что

$$\frac{I}{F} = 2k' [H]^2 = k [H]^2 \qquad \text{(XXIV, 11)}$$

Поскольку перенапряжение обусловлено увеличением концентрации адсорбированного водорода, по Тафелю

$$\eta = \varphi - \varphi_R = \frac{RT}{F} \ln [H] + \text{const} - \left(\frac{RT}{F} \ln [H_e] + \text{const}\right) = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H]}{[H_e]}$$

где $[H_e]$ — поверхностная концентрация атомного водорода на электроде при равновесии этого водорода с молекулярным водородом в газовой фазе.

Подставим в последнее уравнение вместо [H] его значение из уравнения (XXIV, 11). Тогда

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{k\sqrt{I}}{[H_e]} \qquad \text{(XXIV 12)}$$

где $k = 1/(2k'F)^{1/2}$.

Так как k и H_e постоянные величины, уравнение легко привести к виду

$$\eta = a + \frac{RT}{2F} \ln I \qquad \text{(XXIV, 13)}$$

или окончательно

$$\eta = a + 0{,}029 \lg I \qquad \text{(XXIV, 13а)}$$

Как видно, уравнение правильно отражает найденную на опыте полулогарифмическую зависимость (формула Тафеля) перенапряжения от силы тока. Однако величина b оказывается на основании изложенного вывода равной 0,029, а не 0,116, т. е. в 4 раза меньше опытной величины, что являлось серьезным недостатком теории Тафеля.

В дальнейшем эта теория была развита рядом ученых. Н. И. Кобозев связал замедление молизации водорода с энергией адсорбции водорода металлом.

При выводе своего уравнения Тафель не учитывал неоднородности поверхности и наличия отталкивательных сил между адсорбированными атомами. Если это сделать, то значение коэффициента b увеличивается и при некоторых предположениях может достигать 0,116. Таким образом, основной недостаток теории — малое значение b — может быть устранен.

В рекомбинационной теории впервые было объяснено влияние материала электрода на величину перенапряжения водорода.

Теория медленного разряда ионов. В последнее время всеобщее признание получила теория медленного разряда ионов,

согласно которой наиболее медленной стадией сложного электрохимического процесса является процесс разряда ионов. Хотя эта мысль была высказана давно (Смитс), она долго не получала признания, так как казалось маловероятным, что разряд ионов может протекать медленно. Эта теория привлекла должное внимание лишь после работ Эрдей-Груса и Фольмера (1930), предположивших, в частности, что разряд ионов также требует значительной энергии активации и поэтому может происходить с малой скоростью.

Исходя из указанного предположения, Фольмеру удалось вывести уравнение Тафеля. Рассмотрим этот вывод.

Применим к электрическому процессу обычное уравнение для скорости химического процесса, а именно

$$v = k' [H_3O^+] e^{-E/RT} \qquad \text{(XXIV, 14)}$$

где E — энергия активации процесса.

Так как скорость электрохимического процесса определяется силой тока

$$It = zFn; \quad I\Delta t = zF\Delta n; \quad v = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{I}{zF}$$

то для силы тока I можно написать:

$$I = k'' [H_3O^+] e^{-E/RT} \qquad \text{(XXIV, 14а)}$$

Из уравнения (XXIV, 14а) для раствора постоянного состава получим

$$I = ke^{-E/RT} \qquad \text{(XXIV, 14б)}$$

Роль перенапряжения сводится к снижению энергии активации, и величина этого снижения пропорциональна перенапряжению. Положим его равным $\alpha F\eta$ (α — коэффициент пропорциональности). Тогда

$$E = E_0 - \alpha F\eta \qquad \text{(XXIV, 15)}$$

где E_0 — энергия активации неполяризованного электрода.

Таким образом, при наличии перенапряжения

$$I = ke^{-(E_0 - \alpha F\eta)/RT}; \quad I = ke^{-E_0/RT} e^{\alpha F\eta/RT} = k_1 e^{\alpha F\eta/RT}$$

Логарифмируя, получим

$$\ln I = \ln k_1 + \frac{\alpha F\eta}{RT} \qquad \text{(XXIV, 15а)}$$

Решив уравнение (XXIV, 15а) относительно η, получим

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln I - \frac{RT}{\alpha F} \ln k_1 \qquad \text{(XXIV, 16)}$$

От силы тока I переходим к плотности тока, подставив $I = is$. Полагая s (поверхность электрода) постоянной, переходя к десятичным логарифмам и обозначая сумму постоянных при данной температуре слагаемых через a, получим формулу Тафеля (XXIV, 8):

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln i = a + \frac{0{,}058}{\alpha} \lg i$$

Если $\alpha = 0{,}5$, то $b = 0{,}058/a = 0{,}116$.

Достоинством теории медленного разряда ионов является то, что основанный на этой теории вывод формулы Тафеля приводит при некотором допущении ($\alpha = 0{,}5$) к правильной величине для коэффициента b.

Необходимо выяснить, почему изменение потенциала, т. е. возникновение перенапряжения, приводит к увеличению скорости разряда.

На обратимом водородном электроде двойной электрический слой на платине построен таким образом, что поверхность платины заряжена отрицательно, а внешняя обкладка двойного слоя образована ионами гидроксония. При катодной поляризации, т. е. при подводе к поверхности электрода электронов, ионы гидроксония, подходящие к поверхности электрода, разряжаются не сразу, а предварительно включаются в двойной слой. Вследствие этого поверхностная плотность заряда двойного слоя и потенциал электрода увеличиваются, что приводит к растяжению связей между протоном и молекулой воды, т. е. к деформации иона гидроксония и его активации.

При дальнейшей поляризации упомянутая выше деформация ионов гидроксония увеличивается и в конце концов протон отрывается от молекулы воды и мгновенно нейтрализуется, а образовавшиеся атомы водорода адсорбируются на металле.

Следовательно, энергия активации необходима для дегидратации протона.

Теория медленного разряда, как, впрочем, и другие современные теории, легко объясняет неприменимость формулы Тафеля при малых поляризациях электрода (при малых значениях силы тока).

Уравнение $I = ke^{-E/RT}$ справедливо только при условии, что процесс идет в одном направлении, т. е. происходит или электровосстановление, или электроокисление.

Однако при электролизе сохраняется ток обмена, обратный пропускаемому через ячейку току (см. стр. 574), поэтому необходимо учитывать и обратный электролизу процесс в тех случаях, когда обратный ток имеет заметную величину, и пользоваться не уравнением (XXIV, 14), а уравнением

$$I = k_1 e^{-E_1/RT} - k_2 e^{-E_2/RT} \qquad \text{(XXIV. 17)}$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к прямому и обратному процессам.

Анализ этого уравнения показывает, что вблизи равновесного потенциала (при малом перенапряжении) зависимость $I-\eta$ должна быть линейной.

При поляризации электрода, т. е. при повышении его отрицательного потенциала, скорость прямого процесса должна увеличиваться, а обратного — уменьшаться, и при некотором перенапряжении последняя становится настолько малой, что ею можно пренебречь. Тогда делается справедливым уравнение $I=k_1e^{-E_1/RT}$, а следовательно, и формула Тафеля.

Так, при выделении водорода величина перенапряжения, необходимая для практически полного прекращения обратного процесса, составляет несколько десятков милливольт.

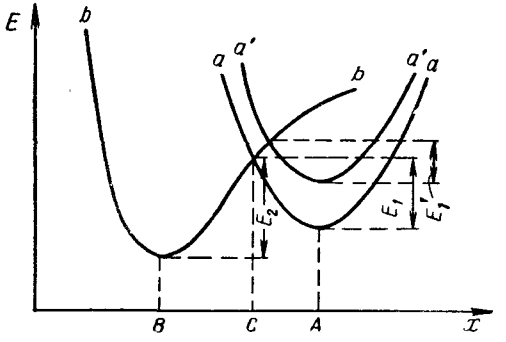


Рис. XXIV, 3. Смещение потенциальной кривой иона водорода (гидроксония) при изменении потенциала электрода.

Для иллюстрации роли обратного процесса полезно воспользоваться методом потенциальных кривых.

На рис. XXIV, 3 изображены потенциальные кривые адсорбированных на электроде атома водорода (bb) и иона гидроксония (aa) в зависимости от расстояния x от поверхности электрода. В положении A энергия адсорбированного гидроксония минимальна. При движении гидроксония от точки A к B энергия его возрастает до достижения точки пересечения aa и bb, после прохождения этой точки протон получает электрон от электрода, отделяется от молекулы H_2O и превращается в адсорбированный атом водорода, приближаясь к равновесному расстоянию в точке B. Величина энергии активации разряда гидроксония E_1 показана на рисунке. Для реакции ионизации атома водорода энергия активации равна E_2 (разность энергий в точках C и B).

Поляризация электрода в отрицательную сторону сдвигает кривую aa в положение $a'a'$ (энергия гидроксония увеличивается). Положение кривой bb не изменяется, так как атом водорода не заряжен. Как видно из рисунка, энергия активации разряда гид-

роксония в новом энергетическом состоянии (E_1') становится меньше.

С помощью аналогичных потенциальных кривых для адсорбированного на разных твердых поверхностях атома H можно легко убедиться в том, что по мере увеличения энергии адсорбции водорода на металле перенапряжение будет уменьшаться. При увеличении энергии адсорбции потенциальная кривая адсорбированного атома снижается, что, как это следует из рисунка, приводит к снижению энергии активации разряда.

Теория медленного разряда в том виде, в каком она была изложена Фольмером, не учитывала строения границы электрод — раствор, потому не могла объяснить влияния состава электролита на величину водородного перенапряжения. Влияние строения двойного электрического слоя на кинетику электрохимических реакций впервые было принято во внимание А. Н. Фрумкиным, который показал, что, с одной стороны, силы электростатического взаимодействия между электродом и ионами вызывают изменение концентрации реагирующих ионов в зоне реакции, а с другой, — наличие двойного слоя сказывается на величине энергии активации электродного процесса.

Поскольку при протекании электрохимической реакции разряжающийся ион должен адсорбироваться на поверхности электрода, т. е. находиться в слое Гельмгольца (см. рис. XX, 1), концентрация ионов водорода в поверхностном слое $[H_3O^+]_s$ может быть связана с концентрацией их в объеме раствора $[H_3O^+]_0$ следующим соотношением:

$$[H_3O^+]_s = [H_3O^+]_0 \, e^{-F\Psi_1/RT} \qquad \text{(XXIV, 18)}$$

где Ψ_1 — потенциал металла вместе с слоем Гельмгольца по отношению к раствору.

Именно эту поверхностную концентрацию ионов водорода следует подставлять в уравнение (XXIV, 14а).

В то же время изменение энергии адсорбированного иона при поляризации зависит, очевидно, не от общего скачка потенциала φ между электродом и раствором, а от величины $\varphi - \Psi_1$. Таким образом, зависимость энергии активации процесса разряда от потенциала и перенапряжения, с учетом строения двойного слоя, выражается уравнением

$$E = E_0 + \alpha F(\varphi - \Psi_1) = E_0 - \alpha F\eta - \alpha F\Psi_1 \qquad \text{(XXIV, 19)}$$

а не уравнением (XXIV, 15). Приведенные уточнения теории медленного разряда позволили объяснить большое количество экспериментальных данных, полученных советскими электрохимиками, о влиянии состава раствора на величину водородного перенапряжения, а также на кинетику других электродных процессов, в частности на кинетику реакций электровосстановления анионов.

В настоящее время ясны место и значение как рекомбинационной теории, так и теории медленного разряда ионов.

К металлам, характеризующимся большим перенапряжением (малой энергией адсорбции водорода), например Hg, Pb, применима теория медленного разряда, при помощи которой можно объяснить большинство явлений, связанных с изменениями перенапряжения водорода.

К металлам, характеризующимся малым перенапряжением (большой энергией адсорбции водорода), например Pt, Ni, наиболее применима теория рекомбинации.

Необоснованность попыток сделать ту или другую теорию всеобщей можно показать путем конкретного рассмотрения свойств металлической поверхности.

Реальная поверхность твердых металлов обладает резко выраженной неоднородностью как в геометрическом, так и в энергетическом смысле. Вследствие такой неоднородности энергия адсорбции водорода на поверхности электрода будет существенно изменяться при переходе от одного адсорбционного центра к другому. Так, на платине различия в энергии адсорбции на различных центрах могут превышать 10 *ккал*.

Следовательно, скорость разряда ионов гидроксония, а также скорость молизации на разных частях поверхности могут быть различными, поэтому на разных частях поверхности одного и того же электрода при протекании одного и того же электрохимического процесса могут быть также различными лимитирующие стадии. Справедливость этого утверждения была доказана при изучении перенапряжения водорода на никеле.

Возникновение перенапряжения — общее явление для электрохимических процессов, так как значительные перенапряжения возникают при электролитическом выделении не только водорода, но и других газов, а также некоторых металлов.

Как теоретически, так и практически большой интерес представляет процесс электрохимического выделения кислорода; этот процесс вследствие высокой химической активности кислорода осложняется образованием на металлах (даже на платине) различных окислов, поэтому выделение газообразного кислорода происходит с окисленной поверхности. То, что до сих пор нет достаточно обоснованной теории кислородного перенапряжения, объясняется, главным образом, сложностью процесса выделения кислорода. Наиболее достоверно предположение о том, что самой медленной (лимитирующей) стадией является распад высших металлических окислов переменного состава по уравнению

$$Me_xO_y \longrightarrow Me_xO_{y-2} + O_2$$

Однако в ряде случаев доказано, что наиболее медленная стадия — процесс образования этих окислов, т. е. разряд ионов гидроксила.

Перенапряжение является проблемой, имеющей не только теоретическое, но и важнейшее практическое значение. Наличие перенапряжения приводит к тому, что при промышленном электролизе непроизводительно затрачиваются значительные количества электрической энергии. Следовательно, снижение перенапряжения на электроде — это одна из важнейших задач прикладной элек-

трохимии. Решить эту задачу невозможно без установления истинного механизма сложного электрохимического процесса, без установления его лимитирующей стадии, малая скорость которой и приводит к возникновению перенапряжения. Поэтому задача электрохимической кинетики заключается в нахождении способов увеличения скорости этой наиболее медленной стадии. Ясно, что как решение проблемы перенапряжения, так и вообще создание современной теории электродных процессов невозможно без выяснения истинного механизма элементарных актов, составляющих сложный электрохимический процесс.

§ 8. Электроосаждение металлов

Важное практическое значение имеют процессы электроосаждения металлов. Впервые возможность технического применения этих процессов, а именно гальванопластика, была открыта Б. С. Якоби еще в 1837 г. Однако до настоящего времени кинетика электроосаждения металлов сравнительно мало изучена. Это объясняется экспериментальными трудностями, встречающимися при изучении процессов электроосаждения. Во-первых, поверхность твердого электрода неоднородна и электроосаждение на различных участках поверхности происходит с различной скоростью. Во-вторых, в процессе осаждения активность отдельных участков поверхности электрода может изменяться во времени. Все это обусловливает плохую воспроизводимость результатов при изучении электроосаждения металлов и затрудняет установление строгих количественных закономерностей.

Часть затруднений удается преодолеть, если исследовать разряд ионов металла на жидком (ртутном) электроде, обладающем однородной поверхностью. Результаты таких исследований показывают, что ионы металлов, образующих амальгамы, восстанавливаются на ртутном электроде со значительной скоростью. Поэтому поляризационные явления, которые при этом наблюдаются, обусловлены в основном концентрационной поляризацией. В то же время ионы металлов группы железа (Fe^{2+}, Ni^{2+}, ...), не образующих амальгамы, восстанавливаются на ртути с большим перенапряжением. Перенапряжение в этом случае связано либо с тем, что эти металлы из-за малой растворимости в ртути выделяются в высокодисперсном состоянии, более богатом энергией, либо с замедленным разрядом этих ионов. Последнее подтверждается тем, что при помощи современных тонких экспериментальных методик удается установить медленный разряд на ртути также ионов цинка, марганца, хрома и других металлов, которые растворяются в ртути с образованием амальгам. Кроме того, при выделении металлов группы железа на твердых электродах при условиях,

исключающих возникновение высокодисперсного состояния, разряд ионов также происходит со значительным перенапряжением.

Скорость процесса электровосстановления металлов на твердой металлической поверхности может определяться одной из следующих стадий: 1) медленным разрядом сольватированных ионов, заключающемся в переходе ионов из сольватированного состояния в слое Гельмгольца в металлическую фазу; 2) медленным образованием кристаллической фазы. Вторая стадия слагается из двух процессов — образования на поверхности электрода двухмерного кристаллического зародыша и роста уже возникших кристаллов. Каждый из этих процессов может протекать медленно.

Действительно, химический потенциал μ вещества, находящегося в состоянии малого зародыша, равновесного с раствором, больше химического потенциала μ_0 вещества в объеме металлической фазы. При электроосаждении металла это приводит к возникновению перенапряжения, величина которого может быть связана с разностью $\mu - \mu_0$ уравнением

$$\mu - \mu_0 = zF\eta \qquad \text{(XXIV, 20)}$$

Так как $\mu - \mu_0$ зависит от величины зародыша, то уравнение (XXIV, 20) дает возможность установить связь между размерами зародышей и величиной поляризации при его возникновении.

Вместе с тем при росте уже возникших кристаллов происходит процесс диффузии осажденного на поверхности атома металла от участка поверхности, где произошло осаждение, к участку, на котором ион находит свое место в кристаллической решетке и закрепляется в ней (так называемый процесс миграции иона вдоль поверхности). Этот процесс нередко протекает настолько медленно, что скорость его определяет кинетику всего процесса электроосаждения.

В тех случаях, когда скорость процесса определяется разрядом ионов или скорость роста кристаллов мала по сравнению со скоростью образования новых центров кристаллизации, при электроосаждении металлов получаются наиболее плотные и стойкие гальванические покрытия.

§ 9. Реакции электровосстановления и электроокисления

Электрохимические реакции, за исключением простейших реакций электроокисления и электровосстановления (электролитическое растворение или образование металлической фазы), являются чрезвычайно сложными.

В этом можно было убедиться на примере рассмотренной выше реакции разряда ионов гидроксония. Эта реакция кажется одной из самых простых, но механизм ее оказывается довольно сложным. Тем более сложны электрохимические реакции с участием

органических молекул. В связи с этим, а также из-за отсутствия достаточно эффективных комплексных методик, позволяющих хотя бы до некоторой степени охватить все промежуточные стадии сложного электрохимического процесса, наши сведения об истинном механизме реакций электровосстановления и электроокисления довольно скудны.

До недавнего времени общепринятыми являлись представления о том, что электровосстановление и электроокисление, в частности, органических соединений происходит за счет атомного (адсорбированного) водорода или кислорода, образующихся на электродах при электролизе. Согласно этим представлениям электрохимический процесс сводится к получению атомного кислорода или водорода, а собственно процесс электросинтеза считается обычным химическим процессом гидрирования или окисления.

Если это так, то можно ожидать полной аналогии, например между электровосстановлением и обычным каталитическим гидрированием на соответствующих металлах. Действительно, С. А. Фокин (1905) показал, что процесс электровосстановления некоторых непредельных органических соединений легче всего протекает на металлах платиновой группы, которые, как известно, являются типичными катализаторами при гидрировании указанных веществ молекулярным водородом. В ряде дальнейших работ по электровосстановлению было доказано, что если использовать в качестве электродов металлы, хорошо адсорбирующие водород, многие органические соединения восстанавливаются действительно адсорбированным водородом. Однако необходимо помнить, что и в этом случае процесс протекает гораздо сложнее, чем при обычном гидрировании, и включает промежуточные, в частности электрохимические, стадии.

Выяснение механизма сложного процесса в значительной мере заключается в установлении лимитирующей стадии, и если даже электровосстановление идет через адсорбированный водород, лимитирующая стадия может быть чисто электрохимической, и тогда суммарный процесс будет подчиняться не химическим, а электрохимическим закономерностям. Например, процесс электровосстановления какого-либо органического вещества в простейшем случае будет сводиться к двум стадиям:

$$2H_3O^+ + 2e \longrightarrow 2H\ (адс) + 2H_2O$$
$$2H\ (адс) + R \longrightarrow RH_2$$

где R — молекулы органического вещества.

Если скорость первой стадии меньше скорости второй, то хотя реакция и протекает через адсорбированный водород, но наблюдаемая скорость будет определяться скоростью разряда иона гидроксония и подчиняться тем закономерностям, которые характерны для этой электрохимической реакции.

Известно, что многие реакции электровосстановления легко протекают на ртути, свинце и других металлах, которые практически не адсорбируют водород. Ясно, что в этом случае электрогидрирование, т. е. гидрирование адсорбированным водородом, невозможно. Естественно предположить, что на этих металлах первичной стадией процесса электровосстановления или электроокисления является непосредственное присоединение электрона к соответствующей молекуле или отнятие от нее электрона. Механизм протекания такой реакции называется электронным механизмом.

В качестве примера процесса такого типа можно привести хорошо изученную реакцию электровосстановления молекулярного кислорода на ртутном электроде. Доказано, что первичной стадией является прямое присоединение электрона электрода к молекуле кислорода

$$O_2 + e \longrightarrow O_2^- \qquad (1)$$

с образованием молекулярного иона кислорода. Ввиду неустойчивости этого иона в водных растворах его обнаружить не удается, но O_2^- можно рассматривать как анион кислоты HO_2, твердые соли которой (KO_2, NaO_2) известны.

Ион O_2^-, обладающий нечетным числом электронов, является неустойчивым и реагирует, например в кислой среде по схеме

$$O_2^- + H_3O^+ \longrightarrow HO_2\cdot + H_2O \qquad (2)$$

$$HO_2\cdot + e \longrightarrow HO_2^- \qquad (3)$$

$$HO_2^- + H_3O^+ \longrightarrow H_2O_2 + H_2O \qquad (4)$$

Оказывается, что наиболее медленной, лимитирующей, стадией является первая, т. е. присоединение электрона к молекуле O_2.

Установлен также электронный механизм реакции электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$, которая протекает по уравнению

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{2e} 2SO_4^{2-}$$

Из органических реакций хорошо изучена реакция электровосстановления щавелевой кислоты, протекающая по уравнению

$$(COOH)_2 + 2H^+ \xrightarrow{2e} COOH{-}CHO + H_2O$$

Лимитирующей стадией и в этом случае является присоединение электрона к молекуле щавелевой кислоты

$$(COOH)_2 + e \longrightarrow (COOH)_2^-$$

после чего дальнейшие превращения протекают с большой скоростью.

Одной из важнейших в теоретическом и практическом отношении является реакция электровосстановления нитробензола. Хотя она исследовалась десятки лет и количество посвященных ей работ очень велико, механизм ее до сих пор точно не установлен из-за исключительной сложности этого процесса.

Основные промежуточные стадии следующие:

$$C_6H_5NO_2 \xrightarrow{2e} C_6H_5NO \xrightarrow{2H^+} C_6H_5NHOH \xrightarrow{2e} C_6H_5NH_2$$

Однако вследствие различия между скоростями отдельных электрохимических стадий и чисто химического взаимодействия промежуточных продуктов между собой и с исходным веществом, на разных катодах и в разных электролитах получаются неодинаковые продукты (кроме указанных выше, также азоксибензол, азобензол, гидразобензол, бензидин и *п*-аминофенол).

В последние годы большое внимание уделяется изучению электрохимических процессов, которые проходят с участием одного электрона и сопровождаются димеризацией образующихся радикалов. Примером такой восстановительной димеризации на электроде является получение пинакона из ацетона:

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{e+H^+} CH_3\dot{C}(OH)CH_3$$

$$2CH_3\dot{C}(OH)CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2$$

По существующим представлениям электроокисление может происходить или при помощи промежуточных окисляющих агентов — адсорбированного кислорода, кислородных соединений металлов и свободного гидроксила, получающихся при разряде ионов OH^-, или путем отщепления электрона от самой окисляемой молекулы. Так, показано, что механизм электроокисления сульфат-иона в персульфат-ион является электронным:

$$SO_4^{2-} - e \longrightarrow SO_4^-$$

$$2SO_4^- \longrightarrow S_2O_8^{2-}$$

§ 10. Пассивность металлов

Если металл опущен в раствор, содержащий ионы этого же металла, то, как известно, на поверхности металла — электрода устанавливается электрохимическое равновесие и появляется соответствующий электродный потенциал. При включении тока это равновесие нарушается и в зависимости от направления тока возникает тот или другой электродный процесс, стремящийся восстановить равновесие. При катодной поляризации, т. е. когда к электроду подводятся электроны, наблюдается процесс электрокристаллизации, т. е. перехода ионов металла из раствора в кристал-

лическую решетку; при анодной поляризации, когда электроны отводятся от электрода, происходит электролитическое растворение металла, т. е. разрушение его кристаллической решетки и переход ионов решетки в раствор.

Часто оба эти процесса (электрокристаллизация и анодное растворение металла) протекают достаточно быстро и не сопровождаются заметными перенапряжениями. Например, если опустить две медные пластинки в раствор медного купороса и включить электрический ток, то уже при малом напряжении происходит электролитическое растворение анода и осаждение меди на катоде. Как известно, на этом основано электрорафинирование (например очистка меди электролизом).

Для ряда металлов (Fe, Cr, Ni, Mn) процесс анодного растворения протекает с малой скоростью и требует больших перенапряжений.

Для металлов переходных групп характерна сильно пониженная способность к растворению в кислотах и к анодному растворению после обработки поверхности этих металлов окислителями. Такое состояние металлов называется *пассивностью*. Для хрома, золота и платины достаточно воздействия кислорода воздуха для того, чтобы эти металлы перешли в пассивное состояние. Если железо погрузить в концентрированную азотную кислоту, оно становится пассивным и не растворяется в разбавленной азотной кислоте. Можно перевести в пассивное состояние железо, хром, никель и другие металлы, обработав их окислителями, например опустив в раствор бихроматов, нитратов и др.

Если при анодном растворении металлов сообщить металлическому аноду потенциал, превышающий некоторую определенную величину, то металл также пассивируется.

Пассивированные металлы имеют иные химические и электрохимические свойства, чем металлы в обычном, активном состоянии. Пассивное железо не вытесняет медь из растворов ее солей. Активный хром посылает в раствор ионы Cr^{3+}, пассивный хром — ионы CrO_4^{2-}; аналогично ведет себя марганец. Пассивность металла может быть устранена действием восстановителей, иногда нагреванием или соскабливанием поверхностного слоя. Катодная поляризация металла, т. е. сообщение ему отрицательного заряда, также почти всегда возвращает металлу активность. Для этого достаточно создать элемент путем прикосновения к пассивному металлу под раствором более отрицательным металлом (например, к железу — цинком или магнием).

Необходимо отметить, что пассивность не прекращает процесса полностью, а лишь сильно замедляет его.

Таким образом, пассивное состояние может быть достигнуто как химическим, так и электрохимическим путем, но только при условии появления и воздействия в той или другой форме кисло-

рода. Это обстоятельство уже со времен Фарадея связывалось с представлением о появлении на поверхности металла химически связанного кислорода, вследствие чего взаимодействие между металлом и раствором прекращается или затрудняется.

Правдоподобность этого предположения подтверждается тем, что восстановления активности металла можно достигнуть путем катодной поляризации, когда окисная пленка разрушается в основном за счет выделяющегося водорода. Г. В. Акимов показал, что простая механическая очистка пассивного металла под раствором делает металл активным и приводит к сдвигу потенциала в отрицательную сторону.

Предположение о том, что причиной пассивности является образование защитной окисной пленки на металле, долгое время оставалось гипотезой, так как не удавалось доказать присутствия этой пленки экспериментальным путем: внешне активный и пассивный металлы одинаковы — даже рентгенограммы не показывают различия между ними.

Значительная роль в создании современной теории пассивности принадлежит В. А. Кистяковскому, Эвансу, Н. А. Изгарышеву, Г. В. Акимову и др. Основываясь на взглядах Фарадея и применив более тонкие современные методы исследования, они смогли доказать справедливость предположения о наличии окисной пленки на пассивных металлах, а в дальнейшем развить представления о пассивирующих пленках (не обязательно окисных) как причинах пассивности.

Трудность экспериментального обнаружения окисной пленки оказалась связанной с незначительной толщиной этой пленки, поэтому, в частности, рентгенографический метод, позволяющий вследствие высокой проникающей способности рентгеновских лучей рассмотреть картину поверхностного слоя толщиной в 100 Å и более, оказался слишком грубым.

П. Д. Данков применил более тонкий электронографический метод исследования. Благодаря тому что электроны не проникают внутрь металла, а рассеиваются поверхностными слоями, этот метод позволяет получить представление о состоянии поверхностного слоя. Электронограммы показали явное различие между строением поверхностей активного и пассивного металла. В частности, было установлено, что при пассивировании никеля на нем образуется NiO, железа — γ-Fe_2O_3, алюминия — Al_2O_3. Толщина окисных слоев составляет всего несколько десятков ангстрем.

В дальнейшем эти результаты были подтверждены работами по электронной эмиссии и фотоэффекту.

Доказав наличие окисной пленки на пассивном металле, В. А. Кистяковский развил представления о пассивирующих пленках как причинах пассивности и показал, что они не обязательно должны быть кислородными. Так, пассивное состояние свинца

может быть вызвано образованием на его поверхности соли $PbSO_4$; на некоторых металлах (например, на серебре) это могут быть соли, образованные галогенами (AgCl).

Пассивирующие пленки не обязательно должны быть образованы химическими соединениями. Часто пассивность наблюдается при адсорбции различных веществ, особенно органических.

Наличие пленки как причины пассивности не вызывает сомнений. Однако существуют различные взгляды на строение и действие этой пленки. Наиболее распространенным является представление о сплошной пленке, полностью экранирующей поверхность и тем самым изолирующей металл от внешней среды. Ионы металла и электроны медленно диффундируют через пленку, а потому скорость взаимодействия делается очень малой и лимитируется скоростью диффузии. В ряде случаев образование таких сплошных пленок доказано (Al_2O_3), и для этих случаев механическая теория пассивирующего действия правильна.

Однако установлено, что пассивирующая пленка не обязательно должна быть сплошной. Так, появление на поверхности платины кислорода, занимающего лишь несколько процентов общей поверхности металла, приводит к почти полному прекращению анодного растворения платины в соляной кислоте. Можно предположить, что анодное растворение и вообще взаимодействие металла с агрессивными средами происходит не на всей поверхности, а лишь на относительно небольшом числе малых участков поверхности, т. е. представление об активных центрах, имеющее такое большое значение в теории катализа, сохраняется и в этом случае.

§ 11. Коррозия

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под влиянием внешней среды.

Различают коррозию *химическую* и *электрохимическую*.

Химическая коррозия наблюдается при воздействии на металл различных веществ (жидкостей, неэлектролитов и газов) при высоких температурах и имеет большое значение во всех областях человеческой деятельности. Таково окисление железа в воздухе при высоких температурах с образованием окалины.

Предметом дальнейшего изложения будет коррозия другого типа, а именно электрохимическая коррозия, имеющая исключительно большое распространение, так как часто протекает со значительной скоростью при обычной температуре, когда химическая коррозия почти не проявляется.

Электрохимическая коррозия возникает при соприкосновении металла или сплава металлов с электропроводящей жидкостью, например почвенной водой, водой в паровых котлах, и особенно

с различными реакционными средами, главным образом в химической промышленности.

Достаточно присутствия тонкой пленки жидкости на поверхности металла, чтобы электрохимическая коррозия стала возможной. Этот тип коррозии характеризуется возникновением электрических токов между различными участками металла (передвижение электронов), являющихся следствием электрохимических реакций на отдельных участках поверхности соприкосновения металла с электролитом.

Растворение металла в кислотах также можно считать электрохимической коррозией. Рассмотрим растворение цинка в кислоте:

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$$

Это уравнение отражает суммарный процесс, однако сущность процесса заключается в том, что металлический цинк, опущенный в раствор кислоты, приходит в равновесие с этим раствором таким образом, что некоторое количество ионов Zn^{2+} переходит в раствор, а электрод приобретает отрицательный заряд. Образуется двойной электрический слой, в обкладку которого, находящуюся в растворе, втягиваются как ионы цинка, так и ионы гидроксония. Потенциал электрода достаточно велик, чтобы ионы гидроксония разряжались, захватывая электроны с поверхности электрода. Равновесный потенциал сохраняется путем растворения новых количеств Zn^{2+}.

Таким образом, при опускании цинка в раствор протекают одновременно два различных параллельных (хотя и сопряженных) электрохимических процесса:

$$Zn\ (мет) + nH_2O \longrightarrow Zn^{2+} \cdot nH_2O\ (в\ растворе) + 2e$$

$$2H_3O^+ + 2e \longrightarrow 2H_2O + H_2$$

поэтому саморастворение цинка в кислотах не следует рассматривать как химическую реакцию вытеснения цинком водорода (элементарные акты различны).

Так как коррозия сопровождается уводом электронов с поверхности металлов, она может происходить не только под действием разряжающихся ионов гидроксония (как в примере с цинком), а может быть результатом действия любых окислителей, являющихся акцепторами электронов. Например, саморастворение металлов сильно ускоряется в присутствии в растворе кислорода воздуха, так как на поверхности металла протекает реакция

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e + H_2O \longrightarrow 2OH^-$$

причем эта реакция протекает при более положительном потенциале, чем разряд ионов гидроксония. Поэтому анодное раствore-

ние металлов является как бы частным случаем коррозии, когда электроны с поверхности уводятся током.

Для объяснения коррозии Де-ла-Рив в 1830 г. выдвинул идею локальных (местных) элементов, возникающих на поверхности металлов, погруженных в жидкость *.

Возникновение местного элемента проще всего можно представить на примере контакта двух металлов, каждый из которых находится в соприкосновении с электропроводящей жидкостью. Например, в случае контакта меди и железа образуется накоротко замкнутый элемент, растворимым полюсом которого является железо, так как электроны переходят от железа к меди. В природных растворах обычно содержатся ионы H_3O^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, а также растворенный кислород; из имеющихся ионов практически могут разряжаться только ионы гидроксония, а кислород может восстанавливаться с образованием иона OH^-.

При контакте металлов электроны переходят от более электроотрицательного металла к более электроположительному, вследствие чего первый будет растворяться, а на втором будут разряжаться ионы гидроксония или восстанавливаться растворенный кислород. Это случай так называемой *контактной коррозии*. Такого типа коррозия может возникать и на одном металле в местах, подвергшихся различной обработке или при наличии различных инородных включений, особенно металлических. В этом случае образуются своеобразные микроэлементы, замкнутые через основной металл, работа которых приводит к усилению обычной коррозии.

Реальное существование местных микроэлементов было доказано экспериментально Г. В. Акимовым, который с помощью тонкого капилляра, наполненного раствором, измерял распределение потенциала вдоль поверхности металла или сплава, причем показал, что разности потенциалов между отдельными частями поверхности обычно равны нескольким милливольтам.

Было установлено, что коррозия возникает самопроизвольно и на однородной поверхности, поэтому нельзя связывать ее только с действием локальных или местных элементов. Наличие этих элементов лишь усиливает коррозию.

А. Н. Фрумкин развил электрохимическую теорию коррозии металлов; он показал, что указанные выше электрохимические реак-

---

* В создание теории электрохимической коррозии большой вклад сделали русские и советские ученые.

Мысль об электрохимическом характере растворения металлов была высказана Каяндером в 1880 г. В 1881 г. Слугинов сделал первую попытку количественно описать это явление, связав скорость коррозии с электродвижущей силой и сопротивлением местных элементов.

Дальнейшее развитие теории электрохимической коррозии в значительной мере связано с именем Г. В. Акимова, давшего современную трактовку этих явлений, главным образом на основе представления о местных (локальных) элементах.

ции, обусловливающие коррозию (переход ионов металла в раствор и реакция восстановления водорода или другого окислителя — деполяризатора, например кислорода), могут протекать при одном и том же потенциале на одном и том же участке поверхности металла. Проведенные расчеты потенциала в согласии с опытом свидетельствуют о весьма малом различии между отдельными участками поверхности металла.

Следует отметить, что проблему защиты от коррозии нельзя решать, не учитывая определенной связи коррозии с пассивностью. Если коррозия является процессом самопроизвольного растворения металлов, то пассивирование связано с потерей металлом этой способности. Следовательно, для предохранения металла от коррозии необходимо перевести его в пассивное состояние.

Некоторые металлы пассивируются в окислительных средах, например железо в концентрированных азотной и серной кислотах. Поэтому эти кислоты хранят в железных цистернах. Железо, никель, кобальт и магний пассивны и в щелочных растворах.

Устойчивыми к коррозии являются нержавеющие стали, содержащие кроме железа, хром, никель, марганец и малые добавки титана и ниобия. На изделиях из таких сплавов под действием воздуха и воды возникает химически и механически прочная окисная пленка, которая полностью пассивирует металл.

Если при растворении металла (например, свинца в серной кислоте) образуются нерастворимые продукты, то они, отлагаясь на поверхности, могут тормозить или совсем предотвратить коррозию.

Такого рода пассивирование можно назвать «механическим» в отличие от «химического», связанного с химической адсорбцией кислорода, о которой шла речь выше.

Необходимо указать, что действие одних и тех же веществ может, в зависимости от внешних условий и природы металла, и ускорять, и замедлять коррозию. Как было уже сказано, присутствие в растворе кислорода воздуха часто увеличивает коррозию вследствие электровосстановления кислорода по реакции $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$, в процессе которого электроны уходят из металла, и ионы последнего переходят в раствор. Если же легко образуется окисная пленка или при коррозии появляются нерастворимые продукты, то кислород может не ускорять, а замедлять коррозию (например, коррозию алюминия и цинка на воздухе).

В нейтральных и щелочных растворах коррозия наблюдается в меньшей степени не только потому, что в этих растворах меньше концентрация иона гидроксония, но и потому, что в них легче образуются пассивирующие пленки основного характера.

Ионы хлора, брома и иода, как правило, являются депассиваторами нержавеющих сталей и хрома в кислых и нейтральных

средах, а никеля и железа — в щелочных. Следовательно, эти ионы способствуют коррозии.

В последнее время широкое применение в качестве замедлителей (*ингибиторов*) коррозии получили различные хорошо адсорбирующиеся вещества, часто органические соединения.

Адсорбируясь на поверхности металла, эти вещества могут существенно снижать скорость электрохимических реакций, вызывающих коррозию. Ионы галогенов в кислых растворах способствуют адсорбции ряда органических соединений (преимущественно азотсодержащих органических оснований) на поверхности железа и мягких сталей и, следовательно, усиливают замедляющее действие ингибиторов.

Защитный антикоррозионный слой часто создают путем нанесения сплошного слоя устойчивой краски или другого металла. В последнем случае лучшим защитным действием будет обладать менее благородный металл, например железо лучше покрывать цинком, а не медью. Объясняется это тем, что при местных нарушениях покрытия коррозии будет подвергаться наименее благородный металл, так как в месте нарушения сплошной пленки возникает элемент, в котором электроны переходят от менее благородного металла к более благородному, вследствие чего первый будет растворяться.

Это явление широко используют для защиты от коррозии водопроводных труб, паровых котлов и вообще металлических конструкций. Их приводят в соприкосновение с полосами менее благородного металла и тем самым прекращают коррозию основного металла.

§ 12. Полярография

Метод изучения электрохимических процессов, основанный на установлении зависимости силы тока от напряжения, которое прикладывается к исследуемой системе, носит название *вольтамперометрии.* Первой по времени появления и наиболее точной формой вольтамперометрии является полярография.

Полярографический метод, предложенный чешским ученым Гейровским (1922), состоит в проведении электролиза исследуемых растворов в электролитической ячейке (электролизере), одним из электродов которой является капельный ртутный электрод. Последний может служить как катодом (при изучении процессов электровосстановления), так и анодом (если исследуются растворы, содержащие способные к электроокислению вещества).

Капельный ртутный электрод (рис. XXIV, 4) представляет собой стеклянный капилляр D, через который под давлением ртутного столба медленно вытекает ртуть. Образующиеся на конце капилляра ртутные капли через равные промежутки времени (обычно в пределах $0{,}2 \div 6$ *сек*) отрываются от капилляра и па-

дают на дно сосуда A. Каждая ртутная капля до момента ее отрыва служит электродом. При помощи аккумулятора F и потенциометра V к электродам C и E полярографической ячейки прикладывают определенное напряжение и чувствительным гальванометром измеряют силу тока, который протекает через систему. При прохождении тока через ячейку в общем случае изменяются потен-

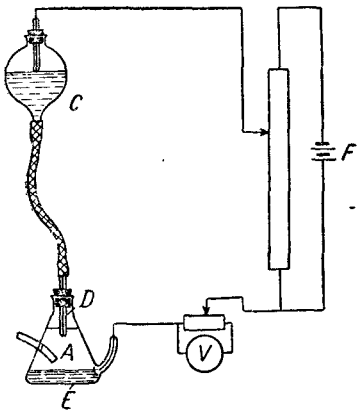


Рис. XXIV, 4. Схема полярографа Гейровского:
C, E — электроды; D — капилляр; A — сосуд; V — потенциометр; F — аккумулятор.

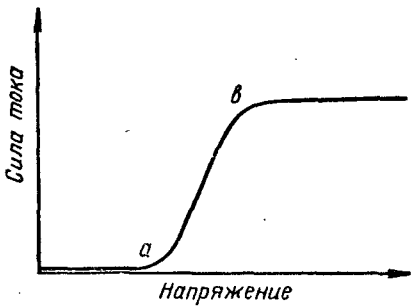


Рис. XXIV, 5. Поляризационная кривая.

циалы обоих электродов; кроме того, часть приложенного напряжения падает в растворе:

$$E = \varphi_A - \varphi_K + IR$$

где E — внешняя разность потенциалов; φ_A а φ_K — потенциалы анода и катода; I — сила тока; R — омическое сопротивление раствора.

При полярографических измерениях в качестве вспомогательного электрода обычно применяют ртутный электрод с большой поверхностью, потенциал которого практически не изменяется при прохождении тока небольшой плотности. В исследуемый раствор (помещенный в сосуд A) добавляют достаточный избыток индифферентного электролита, который обеспечивает высокую электропроводность раствора. Таким образом, оказывается, что

$$E = -\varphi_K + \text{const}$$

Следовательно, изменение приложенной извне разности потенциалов при выполнении измерений указанным образом равно изменению потенциала капельного электрода.

При постепенном увеличении внешней разности потенциалов сначала весь ток идет на заряжение электрода (двойного электрического слоя), поэтому сила тока в цепи остается исчезающе малой, что указывает на отсутствие электрохимического процесса (рис. XXIV, 5). После достижения определенной разности

потенциалов (точка *a*) происходит резкое увеличение силы поляризующего тока, что указывает на начало электрохимического процесса электровосстановления или электроокисления. По мере того как потенциал электрода и сила тока увеличиваются, концентрация восстанавливающихся или окисляющихся частиц вблизи поверхности уменьшается и наступает концентрационная поляризация. Наконец, при увеличении поляризации концентрация частиц у поверхности электрода падает до нуля, и ток достигает своего пре-

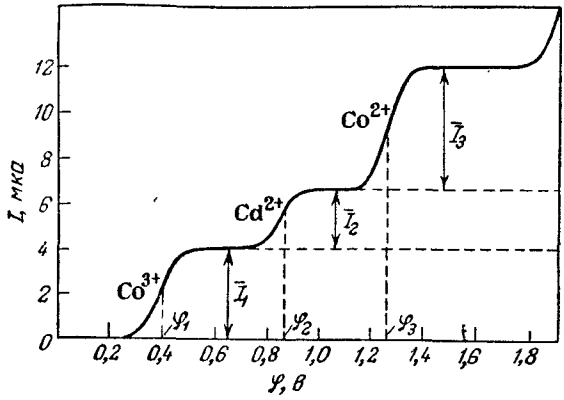


Рис. XXIV, 6. Полярограмма.

дельного значения (точка *b*). Таким образом, поляризационная кривая, т. е. кривая зависимости силы тока от потенциала электрода, имеет вид своеобразной волны. Эта кривая называется *полярографической кривой*, или *полярограммой*. Начало волны соответствует началу реакции окисления или восстановления, а высота волны, определяемая величиной предельного тока, характеризует диффузию вещества к электроду. Ввиду того что скорость диффузии пропорциональна концентрации, высота волны непосредственно связана с концентрацией реагирующих частиц. Это позволяет использовать полярографический метод для количественного анализа сложных электролитов. Потенциал, при котором величина тока достигает половины предельного тока диффузии, называется *потенциалом полуволны*. Величина потенциала полуволны зависит только от природы отдельного реагирующего вещества, и определение потенциалов полуволн полярограммы дает возможность судить о качественном составе анализируемого раствора. Если в растворе одновременно присутствуют несколько ионов, которые могут восстанавливаться, то поляризационная кривая имеет вид, изображенный на рис. XXIV, 6. Увеличение силы тока происходит волнами, причем восстановление каждого катиона отражается определенной волной. Наличие на данной диаграмме трех волн

показывает, что в растворе имеется три различных катиона. Природа катионов устанавливается по потенциалам полуволны, а их концентрация — по высотам соответствующих волн.

Рассмотрим более подробно явление концентрационной поляризации на капельном ртутном катоде при разряде ионов металла, например кадмия. В отличие от рассмотренного случая восстановления ионов серебра на серебряном электроде, где природа металла в процессе электролиза не меняется, при разряде ионов кадмия на ртутном катоде происходит образование амальгамы кадмия. Потенциал амальгамиого электрода

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c^{(s)}}{c^{(s)}_{Me}} \qquad \text{(XXIV, 21)}$$

где $c^{(s)}_{Me}$ — концентрация амальгамы кадмия вблизи поверхности электрода;

$c^{(s)}$ — концентрация ионов кадмия в растворе около электрода.

Таким образом, чтобы найти уравнение концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде, необходимо определить величины $c^{(s)}$ и $c^{(s)}_{Me}$ в зависимости от протекающего тока. Процесс диффузии к растущей сферической поверхности значительно сложнее процесса диффузии к неподвижному твердому электроду. Так как поверхность капли непрерывно увеличивается за период ее существования и, следовательно, сила тока, текущего через каплю в раствор, растет, то вводится понятие средней за период образования капли (между двумя падениями) силы тока $\overline{I}$. Как показывает точный расчет, величина среднего тока диффузии на капельном ртутном электроде

$$\overline{I}_д = 0{,}627zFD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}(c^\circ - c^{(s)}) = \varkappa(c^\circ - c^{(s)}) \qquad \text{(XXIV, 22)}$$

где c° и $c^{(s)}$ — концентрация ионов кадмия в объеме раствора и вблизи поверхности электрода соответственно, *моль/см*^{3};

m — скорость вытекания ртути, *мг/сек*;

τ — период выпадения капли, *сек*;

$\varkappa$ — коэффициент, постоянный при данном режиме работы электрода.

Средний предельный ток диффузии выражается уравнением

$$\overline{I}_д = \varkappa c^\circ \qquad \text{(XXIV, 23)}$$

Уравнения (XXIV, 22) и (XXIV, 23) носят название *уравнений Ильковича* и используются при количественном полярографическом анализе.

Из уравнений (XXIV, 22) и (XXIV, 23) можно определить значение $c^{(s)}$:

$$c^{(s)} = \frac{1}{\varkappa}(\overline{I}_д - I) \qquad \text{(XXIV, 24)}$$

Так как на поверхности ртути образуется амальгама, то в самой капле возникает ток от поверхности в глубь капли. Можно показать, что величина среднего диффузионного тока внутри ртути определяется уравнением, совпадающим по форме с уравнением (XXIV, 22):

$$\overline{I} = 0{,}627zFD^{1/2}_{Me}m^{2/3}\tau^{1/6}c^{(s)}_{Me} = \varkappa_{Me}c^{(s)}_{Me} \qquad \text{(XXIV, 25)}$$

где D_{Me} и $c^{(s)}_{Me}$ относятся к атомам металла, растворенного в ртути.

Из уравнения (XXIV, 25) можно найти величину $c^{(s)}_{Me}$.

Подставив уравнения (XXIV, 24) и (XXIV, 25) в выражение (XXIV, 21), получим выражение для концентрационной поляризации на капельном ртутном электроде:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\bar{I}_д - I}{\bar{I}} \qquad \text{(XXIV, 26)}$$

или для величины средней силы тока:

$$\bar{I} = \frac{\bar{I}_д}{1 + e^{\frac{zF}{RT}(E - E_{1/2})}} \qquad \text{(XXIV, 27)}$$

где

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\varkappa_{Me}}{\varkappa} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{D_{Me}^{1/2}}{D^{1/2}} \qquad \text{(XXIV, 28)}$$

Как видно из уравнения (XXIV, 28), величина $E_{1/2}$ — потенциал полуволны — зависит только от величины стандартного потенциала электрода и отношения коэффициентов диффузии атомов металла в амальгаме и ионов металла в растворе и, следовательно, является величиной, зависящей лишь от природы реагирующего иона.

Полярографический метод анализа имеет ряд преимуществ перед другими методами. Его можно применять для очень сложных систем и с большей экономией времени, поскольку полярограмма может быть снята в течение нескольких минут. Так как поверхность капли ртути очень мала, сила поляризующего тока ничтожна ($10^{-5} \div 10^{-6}$ *а*) и практически не изменяет концентрации в объеме раствора. Поэтому в одном и том же растворе можно снять несколько полярограмм. Этот метод дает надежные результаты при концентрациях до 10^{-5} *моль/л* (для анализа достаточно 0,1—0,2 *мл* раствора), т. е. является весьма чувствительным. Полярограмму можно автоматически записать или получить на экране осциллографа.

Полярографический метод применяется также и для определения многих органических соединений и даже растворенных газов (например, кислорода). Кроме того, полярография является важным методом изучения кинетики и механизма электродных процессов.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

1. Н. С. Акулов. Теория цепных процессов. М., Гостехтеоретиздат, 1951.
2. А. А. Баландин. Мультиплетная теория катализа. В 3-х. ч. М., Изд-во МГУ; ч. I 1963; ч. II 1964; ч. III 1970. А. А. Баландин. Современное состояние мультиплетной теории катализа, М., «Наука», 1968.
3. С. Бенсон. Основы химической кинетики. М., «Мир», 1964. С. Бенсон. Термохимическая кинетика. М., «Мир», 1971.
4. И. В. Верещинский, А. К. Пикаев. Введение в радиационную химию. М., Изд-во АН СССР, 1963.
5. Ф. Ф. Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М., Физматгиз, 1963.
6. С. Вэйлас. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М., «Химия», 1964.
7. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., Издатинлит, 1948.
8. М. Диксон, Э. Уэбб. Ферменты, М., Издатинлит, 1961.
9. Б. Н. Долгов. Катализ в органической химии. М., Госхимиздат, 1959.
10. Е. Н. Еремин. Элементы газовой электрохимии, 2-е изд., М., Изд-во МГУ, 1968; Е. Н. Еремин. Основы химической кинетики в газах и растворах. М., Изд-во МГУ. 1971.
11. Ж. Жермен. Гетерогенный катализ. М., Издатинлит, 1961.
12. М. С. Захарьевский. Кинетика и катализ. М., Изд-во МГУ, 1963.
13. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л., «Химия», 1972, 462 с.
14. Е. Колдин. Быстрые реакции в растворе. М., «Мир», 1966.
15. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
16. В. Лангебек. Органические катализаторы и их отношение к ферментам. М., Издатинлит, 1961.
17. Л. Меландер, Изотопные эффекты в скоростях реакций. М., «Мир», 1964.
18. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ. М., Изд-во МГУ, 1961.
19. О. М. Полторак. Лекции по теории гетерогенного катализа. М., Изд-во МГУ, 1968.
20. О. М. Полторак, Е. С. Чухрай. Физико-химические основы ферментативного катализа. М., «Высшая школа», 1971.

21. С. Я. Пшежецкий. Механизмы радиационно-химических реакций. М., ГНТИ химической литературы, 1962.

22. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. М., Госхимтехиздат, 1934.

23. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.

24. Р. Фаулер, З. Гугенгейм. Статистическая термодинамика. М., Издатиилит, 1949.

25. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., Изд-во АН СССР, 1947.

26. К. Хауфе. Реакция в твердых телах и на поверхности. В 2-х ч. М., Издатинлит; ч. I 1962; ч. II 1963.

27. Химия твердого состояния. Под ред. В. Е. Гарнера. М., Издатиилит, 1961.

28. Н. А. Шилов. О сопряженных реакциях окисления. Москва, 1905.

29. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики (гомогенные реакции). М., «Высшая школа», 1962.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

1. Г. В. Акимов. Теория и методы исследования коррозии металлов. М., Изд-во АН СССР, 1945.

2. Л. И. Антропов. Теоретическая электрохимия. 2-ое изд., М., «Высшая школа», 1969.

3. Я. Гейровский, Л. Кута. Основы полярографии. М., «Мир», 1965.

4. Б. В. Дамаскин. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. Изд-во «МГУ», 1965.

5. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков. Электрохимия расплавленных солей, М., Металлургиздат, 1960.

6. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев. Курс теоретической электрохимии. М., Госхимиздат, 1951.

7. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. 2-ое изд., М., «Химия» 1966, 575 с.

8. В. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Издатинлит, 1954.

9. А. И. Левин. Теоретические основы электрохимии. Изд-во УПИ, 1960.

10. В. Людер, С. Цуффанти. Электронная теория кислот и оснований. М., Издатинлит, 1950 (см. W. F. Luder, Saverio Zuffanti, The electronic theory of acids and bases, 1961.)

11. Льюис и Рендалл. Химическая термодинамика. ОНТИ, Химтеорет., 1936 (см. G. N. Lewis, M. Randall, 2d Ed, Revised by K. S. Pitzer and L. Brewer, McGraw-Hill, 1961.)

12. С. Т. Майраиовский. Каталитические и кинетические волны в полярографии. М., «Наука», 1965.

13. Некоторые проблемы современной электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса. М., Издатинлит, 1958.

14. Новые проблемы современной электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса. М., Издатинлит, 1962.

15. Современные аспекты электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэя. М., «Мир», 1967.

16. Современные проблемы электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса, М., «Мир», 1971.

17. О. Я. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР, 1957.

18. В. К. Семенченко. Физическая теория растворов. М., Техтеоретиздат, 1941.

19. В. В. Скорчелетти. Теоретическая электрохимия. 3-е изд. стереотип. М., «Химия», 1969.

20. Г. Филькенгаген. Электролиты. М., Химтеоретиздат, 1935.

21. Н. В. Федорович, Б. Б. Дамаскин. Руководство к практикуму по теоретической электрохимии. т. I, Изд-во МГУ, 1965.

22. Н. П. Федотьев, А. Ф. Алабышев и др. Прикладная электрохимия. Под ред. проф. Н. П. Федотьева, М., Госхимиздат, 1962.

23. А. Н. Фрумкин и др. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, 1952.

24. Г. Харнед, Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов. М., Издатинлит, 1952.

25. B. Conway. Electrochemical Data.

26. G. Kortüm. Lehrbuch der Elektrochemie. 4[t1] Aufl, Verlag Chemie, 1966.

27. B. Parsons. Handbook of Electrochemical Constants, Butterworth, 1959.

28. R. A. Robinson, R. H. Stokes. Electrolyte Solutions. 2[d] Ed., Butterworth, 1959.

29. K. Vetter. Elektrochemische Kinetik. Springer — Verlag, 1961.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбционный
коэффициент 298, 303
потенциал 311
Адсорбция
активированная 291 сл.
изотермы 313
константа равновесия 311
линейная область 298
на неоднородных поверхностях 326 сл.
теплота 311—313
уравнение изотермы и изобары 327
Аккумулятор(ы) 565 сл.
свинцовый 565
серебряно-цинковый 568
щелочной кадмиево-никелевый 568
Активность
ионная средняя 374
каталитическая 333
компонента электрода 550
мольная 374
радиоактивного изотопа 246
электролитов 372 сл.
Активные
столкновения 117
центры 290, 311, 321
Активный азот 229
комплекс 131 сл., 135
— время жизни 136
— константа равновесия 139
— момент инерции 142
— сумма состояний 142
— теория 160 сл., 166 сл., 172, 177
— энтальпия адсорбции 286
— эффективный радиус 142
Актор 178
Акцептор 178
Амфионы 481
Амфолиты 480
Атомы
вероятность возбуждения 71
взаимодействие 142 сл.
ионизация 71
механизм рекомбинации 82
меченые 347 сл.
Атомы
свободные 79 сл.
эффективный диаметр 116

Барьер энергетический 42
Биокатализ 258
Больцмановский множитель 87
Буфер Вальполя 464
Буферная емкость 463
Буферное действие 463

Вероятностный фактор 144
Вероятность
возбуждения 71
состояния, связь с энтропией 85
термодинамическая 85, 87
Взаимодействие двух атомов 142 сл.
Внутреннее трение 116
Внутренние соли 481
Вода
ионное произведение 433, 450 559—561
константа электролитической диссоциации 559—561
произведение растворимости 272
радиолиз 249 сл.
Водородный показатель 457 сл.
определение 554—556
Вольтамперометрия 606
Вольта-потенциал 503
Воспламенение
критическое условие 44
температура 45
Время полураспада 21, 24, 25
Выгорание активных частиц 123
Выход
ионный 252
по току 364
радиационно-химический 252
Вязкость 116
идеального газа 110—112
коэффициент 111, 116
электролита 410, 414, 415

Гальвани-потенциал 490, 503
Гальванический элемент 488

Гальванопластика 595
Гальванотехника 360
Гидратация 369
Гидролиз 451
  константа 452
  степень 452, 454
Гипотеза активных столкновений 117 сл.
Грамм-эквивалент радия 246

Давление перехода 148
Двойной электрический слой 501, 502, 506, 510
  емкость 508
  плотная часть 507
Десорбция 298, 303
Дефекты
  биографические 319
  кристаллической решетки 318 сл.
  тепловые 319
Диаметр столкновений 113, 114, 116
Дислокация 319
Дисперсия электропроводности 408
Диссоциация
  индуцированная 78
  молекул на твердых поверхностях 77 сл.
  — под действием света 57 сл.
  — — — электронного или ионного удара 68 сл.
  — потенциал появления 72
  — энергия активации 79
  сенсибилизированная 67
  термическая 75 сл.
  электрическая 366 сл.
Диэлектрики, электропроводность 397
Диэлектрическая проницаемость 368, 412
Длина ветви 193 сл.
  цепи 184, 193 сл.

Единицы
  абсолютные 365
  международные 365
  электрические 364
Емкость сопротивления сосуда 428

Закон
  Бунзена и Роско 216
  Вант-Гоффа 216
  Вольта 491
  Гесса 42
  Гротгуса — Дрейпера 215
  Дальтона 299
  ионной силы 378
  Кольрауша 403
  Кулона 368
  Ламберта — Бера 215
Закон
  Максвелла 91, 95—97
  Максвелла — Больцмана 88 сл.
  Ома 364, 577, 580
  Пуассона 332
  разведения Оствальда 432 сл.
  распределения Больцмана 84 сл.
  Фарадея 363
  Фика 278
  фотохимии 215 сл.
  Штарка — Эйнштейна 216
  электролиза 363
  электрохимической эквивалентности 230

Идеальный кристалл 316
Излучение
  высокой энергии 242
  доза 245
  источники 242
  мощность дозы 245
  поглощенная доза 245
  полный выход 252
  радиационно-химический выход 252
Изобарный потенциал 140
Изобарный потенциал сольватации ионов 561 сл.
Изотопный обмен 350
Изотопы радиоактивные, активность 246
Ингибиторы 192
  коррозии 606
Индикатор(ы) 458 сл.
  константа 461
  набор 468
  универсальный 469
Индуктор 178
Интеркомбинация электронов 72
Ионизация 370
Ионизация молекул атомным и ионным ударом 72 сл.
Ионная атмосфера 380, 407
  время релаксации 408
  заряд 383
  потенциал 379 сл.
  работа образования 385
  энергия образования 385
  эффективный радиус 384
Ионная сила раствора 377, 384
  влияние на скорость реакции 273 сл.
Ионное произведение воды 433, 450, 559—561
Ионные пары 391
Ионные равновесия 431 сл.
Ионные тройники 392

Ионы
взаимодействие с молекулами растворителя 392 сл.
водородные
— измерение активности 467
гидроксония и гидроксила 405
комплексные 558
коэффициенты активности 375
подвижность 401 сл., 416
— в неводных растворах 414 сл.
— зависимость от температуры 410
— и числа гидратации 416
— предельная 403, 404, 411, 414
— связь с концентрацией 407 сл.
потенциал разряда 581
сольватация 561 сл.
средний эффективный диаметр 389
числа гидратации 416, 417
— переноса 417 сл.
— — истинные 421
— — кажущиеся 420, 421
— — методы измерения 429

Капиллярный электрометр 410
Катализ 255
гетерогенный 276 сл.
— теории 318 сл.
— типы 277
гомогенный 256
дуалистическая теория 271
кислотно-основной 269 сл.
на неоднородных поверхностях 326 сл.
отрицательный 192, 257
положительный 257
Катализатор(ы) 185, 255
адсорбционные 329 сл.
активность 288, 333
активные центры 290, 311
взаимодействие с реагирующими веществами 279
избирательное действие 280
модифицирование 284
на носителях 281, 329 сл.
отравление 282, 314
оценка активности 288 сл.
производительность 289
промотирование 283 сл.
промотированные 281
селективность 256
смешанные 281
«спекание» 316
удельная активность 290, 333
энергетический 240, 241
Каталитическая сила 276
Каталитические свойства
Каталитическне свойства
переходных металлов 341 сл.
полупроводников 344 сл.
Каталитические яды 282
Квант излучения 216
Квантовый выход 217
Кинетика
каталитических реакций 297 сл., 304 сл.
каталитического крекинга газойля 309
— — декалина 309
мономолекулярного распада 174, 175
неразветвленных цепных реакций 195 сл.
разветвленных цепных реакций 204 сл.
термического распада 145, 148, 150, 151
формальная 13 сл.
химическая 13
— основной постулат 14
химических реакций 347 сл., 353 сл.
— — в потоке 45 сл.
— — в статических условиях 18 сл.
— — в электрических разрядах 230 сл.
электрохимических процессов 572 сл.
Кинетическая энергия
обмен при упругом ударе 68 сл.
поступательного движения электрона 70 сл.
Кислоты и основания 441 сл.
Комплексообразование 558
Константа
гидролиза 452
диссоциации 367, 432, 433
— аминокислот 482
— двухосновных кислот 482
— истинная 446, 448
— кислоты абсолютная (собственная) 469
— классическая 435
— многоосновных кислот 456
— термодинамическая 432, 436 сл., 446, 448
— электролитической 559—561
индикатора 461
кислотности 446
нестойкости комплексных ионов 558, 559
равновесия 139, 311
скорости разветвления цепи 207

Константа скорости реакции 14, 121 сл., 269
— — истинная 299
— — кажущаяся 299
— — мономолекулярной, влияние добавок 149
— — — зависимость от давления 147, 155
— — первого порядка 20
— — расчет 121 сл.
— — связь с энтропией и энтальпией активации 162
таутомерии 461
Контролирующая полоса 329
Коррозия 602 сл.
ингибиторы 606
контактная 604
химическая 602
электрохимическая 602
Коэффициент
адсорбционный 298, 303
активности 173, 274, 375
— абсолютный 470
— ионов 375, 376
— электролитов 372 сл., 380, 386 сл.
— — определение 547—549
ангармоничности 60, 62
Вант-Гоффа 366, 367
вязкости 111, 116
осмотического давления 366
поглощения молекулярный 216
прохождения 137
температурный скорости реакции 39
трения 111
Кривая
поляризационная 607
полярографическая 608
потенциальная 58, 59
титрования 471 сл.
функции возбуждения 71
электрокапиллярная 509
Кристаллическая решетка
дефекты 318 сл.
дислокация 319
Кулометрия 364
Кулометры 364

Магнитное тушение флуоресценции 67
Максвелл-больцмановское распределение 123 сл.
Математическое ожидание случайной величины 210
Международная система единиц (СИ) 364
Металлы
каталитические свойства 341
коррозия 602
пассивность 599 сл.
электроосаждение 595 сл.
Метод
Акулова 210
анализа
— полярографический 577
— электрохимический 360
Гаммета 470
Гитторфа 419, 420, 422, 429
движущейся границы 429
дифференциально-изотопный 313
Дюбуа — Реймонда и Кларка 494
квазистационарных концентраций 207
колориметрический 467
компенсационный 493
концентрационных цепей без переноса 549
Лагранжа 86
меченых атомов 347 сл.
Михаэлиса 468
Онзагера 438
определения поверхности кристаллических порошков 358
определения порядка реакции 37 сл.
переходного состояния 135
Поггендорфа 494
полярографический 608
потенциометрический 554
электролитический 573
электронографический 601
Меченые атомы 347 сл.
применение 348 сл., 353 сл., 358
Миграция 575
Модифицирование 284
Молекулы
активация 152, 156 сл.
внутренняя энергия 77
диссоциация под действием света 57 сл.
— — — электронного или ионного удара 68 сл.
— на твердых поверхностях 77 сл.
ионизация атомным и ионным ударом 74 сл.
механизм стабилизации 81
образование из атомов и радикалов 80 сл.
общие закономерности распада и образования 57 сл.
распределение по скоростям 95—97
— — энергиям 97—102

Молекулы
среднее значение квадрата скорости 93, 95
— — скорости 92
средний свободный пробег в чистом газе 109
средняя квадратичная скорость 95
— кинетическая энергия 93, 95
— скорость 93, 94
теплота адсорбции 78
— диссоциации 78
фотодиссоциация 57 сл.
частота двойных столкновений 103—108
— тройных столкновений 108
— ударов о стенку 102
энергия диссоциации 58—61
— идеального одноатомного газа 90
эффективный диаметр 117
— — столкновения 113 сл.
Молекулярный коэффициент поглощения 216
Моляльность средняя ионная 375
Мультиплетный комплекс 322
Мультиплеты 323

Напряжение разложения 581 сл.
Нормальные элементы 494, 496
Носители 330

Области свободной миграции 330
Осмотическое давление 539
коэффициент 366
Основания 441
Отравление катализаторов 314

Парамагнетизм 80
Пассивирование 605
Пассивирующие пленки 601
Пассивность металлов 599 сл.
Перекись водорода, гомогенный распад 265 сл.
Перенапряжение 584 сл.
Перенос цепи 190
Период индукции 36, 202, 213
Пиролиз углеводородов 146
Плазма 235
Платиновая чернь 317
Поверхность
активная, модель 318 сл.
неоднородная, адсорбция и катализ 326 сл.
неоднородность 321
— адсорбционная 311 сл.
— геометрическая 321
Поверхность
однородная 320
перезарядка 508
потенциальной энергии 131 сл.
твердых тел 358
Полимеризация
инициированная 189
радикальная 189
термическая 189
Полупроводники, каталитические свойства 344 сл.
Получение
атомного водорода 226
свободных радикалов 226
Поляризация
концентрационная 575 сл.
электрохимическая 577 сл.
Полярограмма 608
Полярография 606 сл.
Порядок реакции 17 сл.
методы определения 37 сл.
Постоянная
Планка 134
силовая 98
Потенциал(ы)
адсорбционный 312
возникновение скачка 501 сл.
диффузионный 512, 530 сл., 533 сл.
жидкостный 537
ионной атмосферы 379 сл.
кислородного электрода 526
контактный 503
нулевого заряда 502
— — методы определения 508 сл.
окислительно-восстановительные 523
полуволны 608
появления 72, 73
редокспотенциал 523
скачки 490
стеклянного электрода 543
химический 373
электрические 501 сл.
электродный 511 сл., 528
— величина и знак 511 сл.
— в неводных растворах 528
— зависимость от концентрации 513 сл.
— стандартный 514, 519 сл.
Правило
Вальдена 415
Каблукова — Томсона — Нернста 413
отбора 66
сохранения мультиплетности 72
Томсона — Нернста 412
Пределы взрыва 203

Пределы взрыва
самовоспламенения и взрываемости 201
Предиссоциация 63, 67
Принцип
Боденштейна 195
геометрического или структурного соответствия 322
независимости реакции 26
сосуществования реакций 26
Франка — Кондона 64
энергетического соответствия 325
Пробой газового промежутка 225
Проводимость
анионная 426
ионная 361
катионная 426
смешанная 426
униполярная 361, 426
электронная 361, 426
эстафетная (цепная) 406
Проводники первого и второго рода 361
Произведение
активностей 484
растворимости 483 сл., 556—558
— воды 272
Промоторы 283
Протокислоты 444
Протолитическое равновесие 446 сл.
Процесс(ы)
автокаталитические 256
вторичные 246
каталазный 265
каталитический гетерогенный 82, 256, 277 сл.
— — кинетическая и диффузионная области 292 сл.
— — характерные черты 278 сл.
— гомогенные 256
неизотермический 50
некаталитические гомогенные 255
обратимый 15
первичные 243
самоиндуктивный 180
стационарный 47
фотохимические, типы 217 сл.
химические
— кинетика 353 сл.
— классификация 255
— элементарные 57
цепные разветвленные 194
электродные 360
— кинетика 360
— термодинамика 360
электрохимические
— кинетика 572 сл.
— термодинамика 572
Равновесие(я)
вековое 36
донныновские 538
ионные 431 сл.
константа 27 сл., 53, 139, 311
мембранные 538 сл.
окислительно-восстановительное 551 сл.
переходное 36
протолитическое 446 сл.
электрохимическое 501
Рад 245
Радиационная химия 242 сл.
Радикалы свободные 79 сл.
Радиолиз
влияние агрегатного состояния 248
водных растворов 251 сл.
воды 249 сл.
вторичные процессы 246 сл.
отличие от фотохимического процесса 243
первичные процессы 243 сл.
растворов, кинетика 253 сл.
Разведение 399
Развитие цепи 184
Разряд
барьерный 226, 230
возникновение в газе 224 сл.
газовый, зажигание 225
дуговой 225
импульсный 229
искровой 225
конденсированный 229
напряжение горения 225
несамостоятельный 224
самостоятельный 225
— коронный 226
— формы 224 сл.
таунсендовский 224
тихий 224
термохимический коэффициент полезного действия 238
тлеющий 225
энергетическая эффективность химического действия 233
Растворитель
амфипротонный 442
апротонный 442
протогенный 441
протофильный 441
Раствор(ы)
буферные 463 сл.
кислотность 469
коэффициент активности 172
молекулярная структура 395
нулевой 502

Раствор(ы)
определение pH 554 сл.
радиолиз 251 сл.
сверхкислотные 442
электролитов 366 сл.
электропроводность 412 сл., 426
Реакции
атомные 79
бимолекулярные 17, 113 сл., 121 сл.
— в растворах 175 сл.
— между валентнонасыщеиными молекулами 127 сл.
— молекулярно-кинетическая теория 113 сл.
— с участием радикалов 128
— типы 125 сл.
в потоке 45 сл.
в разреженных пламенах 129
в растворах 170 сл.
— — *константа равновесия* 172
— — — скорости 170
— — эффективный диаметр столкновений 175
второго порядка 22 сл., 29 сл., 53
в электрических разрядах 224 сл.
гетерогенные 358
гетеролитические 79
гомолитические 79
двусторонние 15 сл.
зарождения цепи 184
изотопного обмена 350 сл.
ионные 16
каталитические 255 сл.
— гетерогенные 276 сл.
— — *активация* 285 сл.
— — кинетика в потоке 304 сл.
— — — в статических условиях 297 сл.
— гомогенные 258 сл.
— — формы кинетических уравнений 264
— кинетические уравнения 264
кинетическая классификация 17 сл.
кинетически двусторонние 16
координата и путь 131 сл.
Меншуткина 176, 177
молекулирность 17 сл.
мономолекулярные 17, 145 сл., 160 сл.
— бимолекулярный механизм активации 152 сл.
— в растворах 173 сл.
— зависимость константы скорости от давления 155
— и теория метода активного комплекса 160 сл.
Реакции
необратимые 15 сл.
— второго порядка 22 сл., 52
— первого порядка 19 сл., 51 сл.
— *n*-го порядка 24 сл.
неразветвленные цепные, *кинетика* 195 сл.
обратимые 15 сл.
— второго порядка 29, 53
— первого порядка 26 сл., 53
обрыва цепи 184
одиосторонние 15 сл.
параллельные 30 сл.
первого порядка 19 сл., 26 сл., 51 сл.
период индукции 36
порядок 17 сл., 37 сл.
последовательные 32 сл., 54 сл.
принцип независимости 26
— сосуществования 26
простые 17
протолитнческие 443
с вырожденным разветвлением 187
сенсибилизированные 223
сопряженные 178 сл.
тепловой эффект 134
термическая активация в разряде 236
тримолекулярные 17, 145 сл., 163 сл.
— кинетические данные 164
фотохимические 215 сл.
— параметры 218
химические
— в барьерном разряде 230
— в дуговом разряде 228
— в конденсированном разряде при низких давлениях 229 сл.
— в тлеющем разряде 226 сл.
— гетерогенные, истинная и кажущаяся энергия активации 302 сл.
— изучение механизма и кинетики 347 сл.
— механизм в разрядах 235 сл.
цепные 183 сл.
— длина цепи и длина ветви 184, 193 сл.
— индуцированные 191
— крекинг углеводородов 198 сл.
— обрыв цепи 184
— отрицательный катализ 192
— перенос цепи 190
— период индукции 202
— разветвленные 200 сл.
— — кинетика 204 сл.

Реакции
цепные с вырожденным разветвлением 187
электрическая активация 236
электровосстановления и электроокисления 596 сл.
электрохимические 362
Редокспотенциал 523
Рекомбинация атомов и радикалов 82, 126
Рентген 245

Самоиндукция 180
Самоускорение 180
Свободные радикалы, получение 226
Связь
гомеополяриая 345
ионная 345
Селективность 256
Сенсибилизаторы 223
Силовая постоянная 98
Синтез
озона 230, 234
окиси азота 229, 234
Скорость реакции 13 сл.
влияние ионной силы 273 сл.
— температуры 39 сл.
истинная 15
константа 14, 122
наиболее вероятная 97
температурный коэффициент 39
удельная 15
уравнение 45 сл.
Слой Гельмгольца 507
Солевой
мостик 536
эффект 270
Сольватация 369, 393
Сольватная оболочка 393
Сосуд(ы)
для измерения электропроводности 427
Уошберна 430
Сродство к катализатору 278 сл.
Стационарное состояние 572
Степень
гидролиза 452, 454
диссоциация 367, 438—440
заполнения 331
свободы 156 сл.
Стерический
множитель 121, 127, 128, 140, 144
фактор 121
Структурообразующее промотирование 284
Схема Линдемана 152, 156

Температура воспламенения 45
Теория
активного комплекса (переходного состояния) 131 сл., 142 сл., 166 сл., 172, 177, 260, 273
— — основное уравнение 135 сл.
— — сравнение с теорией столкновений 142 сл.
активных ансамблей 333 сл.
— *центров 311 сл.*
— — Тейлора 314, 315
Аррениуса 361, 366
Бренстеда 443
водородного перенапряжения 587 сл.
геометрического подобия активного центра и реагирующей молекулы 322
гетерогенного катализа 318 сл.
гомогенного катализа 265
«горячих точек» 237
Дебая и Гюккеля 261, 379 сл.
Дебая — Фалькенгагена 408
деформации 279
индикаторов 459
ионных групп или комплексных ионов 237
Касселя 156, 159
катализа, мультиплетная 321 сл.
Льюиса 443—445
Лэнгмюра 298
медленного разряда ионов 589—593
метода активного комплекса 160 сл.
молекулярно-кинетическая 84 сл., 113 сл.
пресыщения 316 сл.
промежуточных соединений 279
рекомбинационная 588, 589
Слетера 156, 159
столкновений 121 сл., 142 сл., 163 сл.
Усановича 443, 445
Хиншелвуда 156, 158
электролитической диссоциации 366 сл.
электролитов 360, 366 сл., 379 сл.
энергетического катализа 235, 238—241
Тепловой взрыв 43 сл.
Теплота
активации 140
сольватации 395
Термический крекинг углеводородов 198
Титрование, кривые 471 сл.

Ток обмена 574
Топливный элемент 569
Точка
изокаталитическая 273
изоэлектрическая 483
Трансмиссионный коэффициент 137
Трехмерный полимер 190

Удар
второго рода 67, 239—241
первого рода 71
тройной 81
Удельная поверхность 185
Уравнение
Акулова 202
Аррениуса 41, 315
Бренстеда — Бьеррума 173, 273, 274
Вант-Гоффа — Аррениуса 166
Гендерсона 535
Герца 103
Гиббса — Гельмгольца 498
Гюккеля 390
Дебая — Гюккеля предельное 389
для коэффициента активности 173
закон Больцмана 86
Ильковича 609
Клапейрона 299
Липпмана 509
Лэнгмюра 173, 303, 311, 326
непрерывности 47
Онзагера 409
Пуассона 381
скорости химической реакции 45 сл.
состояния идеального газа 103
Тафеля 586, 589, 590
электродного потенциала Нернста 514
Условия статические 18

Фактор индукции 179
Ферменты 258
Фигуры травления 320
Флуоресценция 64, 66 сл.
Формула
Кольрауша 410
Сезерленда 116
Стирлинга 85, 87
Стокса 403, 410
Фотодиссоциация молекул 57 сл.
Фотохимический распад иодистого водорода, параметры 221
Фотохимия 215
Функция диссоциации 436

Хемилюминесценция 129 сл.
Химическая индукция 178
Химические источники тока 360, 488 сл., 565 сл.
Химическое действие излучений большой энергии 242 сл.

Цвиттерионы 481
Цепь правильно разомкнутая 491

Частота столкновений 102 сл., 108, 118, 124
Число(а)
волновое 61
Гитторфа 550
переноса, определение 549, 550
Фарадея 363
эффективное осцилляторов 158

Эквивалентная точка 471
Электрические единицы 364
Электрод(ы)
водородный 516
второго рода 518
газовые 526
идеально поляризуемые 577 сл.
каломельный 517
кислородный 526
обратимые 489
окислительно-восстановительные 521 сл.
первого рода 518
поляризация 574
сравнения 511, 516
стандартный 511
стеклянный 543 сл.
хингидронный 524—526
хлорсеребряный 518
Электродвижущая сила 488 сл., 493
Электрокрекинг метана 228, 231
Электролиз 360, 572 сл., 582
Электролиты 360 сл., 366 сл.
активность 372 сл.
амфотерные 480 сл.
коэффициент активности 372 сл., 380, 386 сл.
плотность заряда 381
свойства 360
связь активности и химического потенциала 373
слабые 372
— константа и степень диссоциации 439
статистическая теория 379 сл.
теплоемкость 394
электропроводность 397 сл.
электростатическая энергия 385
Электронные переходы 60
Электронный механизм 598

Электроосаждение металлов 595
Электропроводность
в жидком аммиаке 426
дисперсия 408
диэлектриков 397
расплавленных солей 423
твердых солей 425
электролитов 397 сл.
— аномальная 401, 413
— зависимость от концентрации 398 сл.
— методы измерения 427
— мольная 400
— неводных растворов 412 сл.
— удельная 397 сл., 428
— эквивалентная 399, 400, 409, 410, 412, 427
Электросинтез 360
Электрострикция 394
Электрохимическая цепь 488, 529 сл.
Электрохимические элементы 488 сл.
классификация 529
концентрационные 529 сл., 549, 550
термодинамика 497 сл.
химические 529
Электрохимический эквивалент 363
Электрохимия 360 сл.
Элемент(ы)
Вестона 496
Вольта 489
гальванические 565
Даниэля — Якоби 489, 491, 493, 523
Кларка 497
топливные 569, 570
Энергетическая эффективность химического действия разряда 233
Энергия
активации 41, 118, 119, 123 сл., 127, 128, 133, 140
— гомогенных и гетерогенных реакций 288
— диссоциации 79
Энергия
активации истинная 286, 302 сл.
— кажущаяся 285, 302 сл.
— классическая 133
— рекомбинации атомов 83
— свободная 139
— связь с теплотой реакции 129
диссоциации молекул 58—61
ионизации атомов инертных газов 75
ионной решетки 394
кинетическая 68 сл.
метастабильного состояния 58
нулевая 134
потенциальная гетерогенно-каталитического процесса 287
— поверхность 131 сл.
связи 73
сольватации 394
электронного возбуждения атома или молекулы 70 сл.
Энтропийный множитель 140
Энтропия
адсорбции 326
активации 140
системы 85
Эффект
ассиметрии или релаксации 408, 409
Вина 408, 409
Дебая — Фалькенгагена 408
Комптона 244
объемный растворения 393
солевой 270
туннельный 65, 121
частотный 408, 409
электрофоретический 407, 409
ячейки Франка — Рабиновича 219
Эффективное число осцилляторов 158
Эффективный диаметр столкновений 175

Яд каталитический 282

КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том II, изд. 2-е

Яков Иванович Герасимов, Владимир Петрович Древинг,
Евгений Николаевич Еремин, Андрей Владимирович Киселев,
Владимир Петрович Лебедев, Георгий Митрофанович Панченков,
Александр Иванович Шлыгин

Редактор В. И. Щеголева
Технический редактор В. М. Скитина
Корректор Н. А. Козловская

Т-18327. Сдано в набор 20/VII 1972 г. Подписано к печати 13/XI 1972 г.
Формат бумаги 60×90$^{1}/_{16}$. Бумага № 2. Усл. печ. л. 39. Уч.-изд. л. 39,03.
Тираж 35000 экз. Изд. № 10. Заказ № 262. Ц. 1 р. 47 к.

Издательство «Химия». 107076, Москва, Б-76, ул. Стромынка, 23, корп. 4

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
«Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета
Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной
торговли г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

Отсканировал Семенюченко Владимир
chem_vova@mail.univ.kiev.ua; vova2002@mail.ru

КУРС ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
II

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
1 9 7 3