

Министерство образования и науки Российской Федерации

---

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

*Б.В.Патров И.Б.Сладков*

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2

Учебное пособие

Санкт-Петербург

Издательство Политехнического университета

2013

УДК 541.1 (075.8)

П а т р о в Б. В., С л а д к о в И. Б. Физическая химия: Ч.2. Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2013. 139 с.

Пособие соответствует государственному образовательному стандарту дисциплины «Физическая химия» направления бакалаврской подготовки 150400.62 «Металлургия».

В пособии рассматривались термодинамика поверхностных явлений и закономерности химической кинетики гомогенных, гетерогенных и топохимических реакций, а также электрохимия, включающая электропроводность электролитов и термодинамику гальванических элементов.

Предназначено для студентов второго курса института металлургии, машиностроения и транспорта, изучающих физическую химию в рамках бакалаврской подготовки.

Ил. 43. Табл. 2. Библиогр.: 4 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

© Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 2013.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Во второй части курса физической химии рассматривается термодинамика поверхностных явлений однокомпонентных систем, растворов, систем жидкость – жидкость, твердое тело – газ, твердое тело – жидкость – газ; химическая кинетика и электрохимия. В химической кинетике устанавливаются закономерности протекания химических реакций во времени и влияние основных факторов (концентрация, температура, давление, добавка катализатора) на скорость химического взаимодействия. В электрохимии устанавливается связь между химическими характеристиками процесса и электрическими параметрами: силой тока, напряженностью поля, разностью потенциалов. Электрохимия является теоретической основой для разработки технических процессов, для изучения коррозии.

### **1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ**

Поверхностные явления играют важную роль в металлургических процессах. Например, удаление неметаллических включений из металла при производстве стали, при электрошлаковом переплаве определяется соотношением поверхностных натяжений металла, шлака и межфазного натяжения на границе металл – шлак. По аналогии с этими процессами при сварке таким же соотношением характеризуется переход легирующих элементов из флюса (расплава солей или оксидов) в металл, растекание флюса по наплавленному металлу, делимость шлаковой корки от металла.

В настоящее время используются два метода изучения поверхностных явлений. Д.В. Гиббсом предложен метод, основанный на понятии разделяющей поверхности, являющейся геометрической поверхностью, все точки которой расположены сходным образом по

отношению к сосуществующим фазам. В другом методе, разработанном Е.А. Гуггенгеймом, используется понятие поверхности разрыва как переходном поверхностном слое, обладающем конечной толщиной и объемом. Например, в двухфазной системе можно провести две плоскости на таком расстоянии друг от друга, что свойства вещества в одной плоскости будут совпадать со свойствами первой фазы, а в другой плоскости – со свойствами второй фазы.

В первом методе пользуются избыточными величинами энергии и массы при изучении поверхностных явлений преимущественно на искривленных поверхностях раздела. Во втором методе для плоских поверхностей раздела – полными величинами, характеризующими поверхностный слой, как самостоятельную фазу. Так, энергия Гиббса является функцией параметров  $T$  и  $p$ , чисел молей  $n_1$ ,  $n_2$  и поверхности  $\omega$ :  $G = f(T, p, n_1, n_2, \omega)$ , откуда при постоянстве  $T$ ,  $p$ ,  $n_1$  и  $n_2$  получают  $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \omega}\right)_{T,p,n_1,n_2} \cdot d\omega$ . Здесь  $\left(\frac{\partial G}{\partial \omega}\right)_{T,p,n_1,n_2} = \sigma$  – поверхностное натяжение или работа образования единицы поверхности, Дж/м<sup>2</sup>, мДж/м<sup>2</sup>.

### 1.1. Поверхностные явления в однокомпонентных системах

Поверхностное натяжение зависит от внешних условий – температуры и давления. Из уравнения состояния поверхности

$$\sigma \cdot \omega = \kappa' \cdot (T_k - T), \quad (1.1)$$

которое можно сопоставить с уравнением состояния в трехмерном пространстве  $pV = RT$ , находят линейную зависимость поверхностного натяжения от температуры (почти до критической температуры  $T_k$ , при которой свойства фаз выравниваются, исчезает граница раздела между фазами и поверхностное натяжение равно нулю).

Р. Этвеш представил уравнение температурной зависимости поверхностного натяжения в таком виде

$$\sigma \cdot V^{2/3} = k \cdot (T_k - T), \quad (1.2)$$

где  $V$  – мольный объем, равный отношению молекулярной массы  $M$  к плотности  $\rho$ ,  $V = M/\rho$  и  $\omega = V^{2/3}$ ,  $k$  – постоянная, равная 2,2 и не зависящая от температуры и природы вещества.

Для ассоциированных жидкостей постоянная Этвеша должна быть менее 2,2. Однако для таких металлов, как свинец, висмут, сурьма, она составляет 0,22, 0,27 и 0,02; для расплавленных солей постоянная Этвеша определена равной 0,3...1,9, хотя ассоциации в этих жидкостях не происходит. Правило Этвеша имеет качественный характер.

Влияние давления на поверхностное натяжение жидкости можно определить по знаку производной  $d\sigma/dp$ , связав ее с производными от поверхностного натяжения по температуре  $d\sigma/dT$  и от давления насыщенного пара, равного внешнему давлению, над жидкостью по температуре  $dp/dT$ :

$$\frac{d\sigma}{dp} = \frac{d\sigma}{dT} \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (1.3)$$

Как было показано, при увеличении температуры поверхностное натяжение уменьшается, то есть  $d\sigma/dT < 0$ . Давление насыщенного пара растет (из уравнения Клапейрона-Клаузиуса  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ ), следовательно,  $dp/dT > 0$ . Получают  $d\sigma/dp < 0$ .

Таким образом, общим правилом является уменьшение поверхностного натяжения однокомпонентной системы при увеличении температуры или давления.

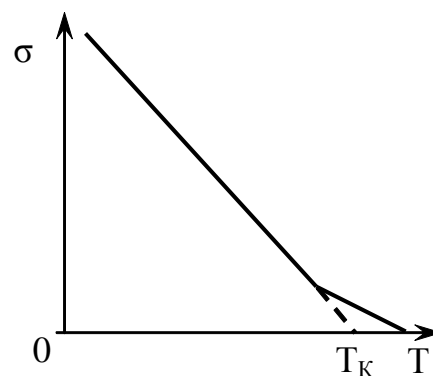


Рис. 1.1. Температурная зависимость поверхностного натяжения жидкости

### 1.1.1. Экспериментальные методы определения поверхностного натяжения расплавов

Одним из первых методов измерения поверхностного натяжения является метод капиллярного поднятия (рис. 1.2,а), где используется соотношение

$$2\pi r \cdot \sigma = \rho h \cdot \pi r^2 \cdot g.$$

Здесь  $r$  – радиус капиллярной трубки,  $h$  – высота поднятия жидкости,  $\rho$  – ее плотность,  $g$  – ускорение свободного падения. Получают

$$\sigma = \frac{r \cdot h \cdot \rho \cdot g}{2}. \quad (1.4)$$

Необходимо при этом применять такой материал капиллярной трубки, чтобы наряду с прозрачностью он полностью смачивался расплавом.

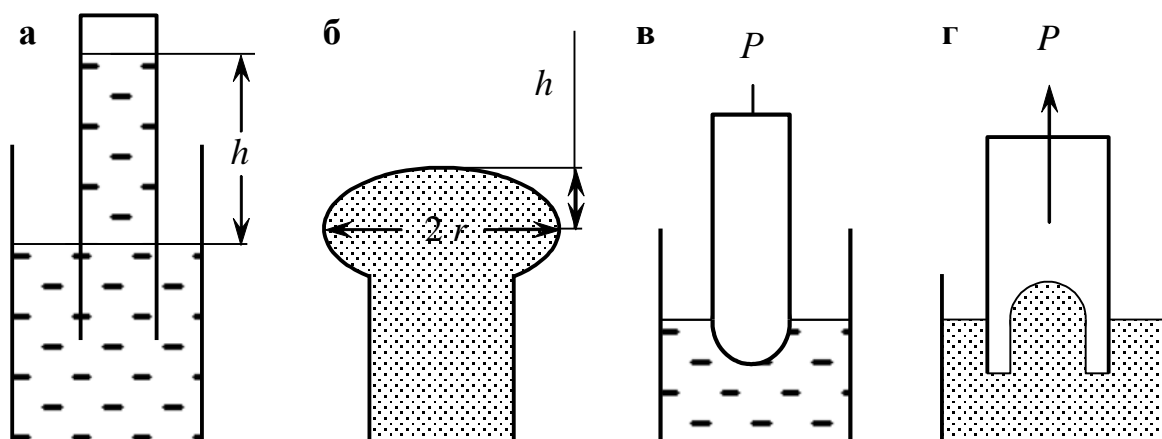


Рис. 1.2. Измерительные ячейки для определения поверхностного натяжения методами: а) капиллярного поднятия; б) лежащей капли; в) максимального давления в газовом пузырьке и г) в капле жидкости

Другой метод – веса капель – основан на уравнении, аналогичном первому:  $2\pi r \cdot \sigma = \rho \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot g$ , откуда

$$\sigma = \frac{2}{3} \rho \cdot r^2 \cdot g. \quad (1.5)$$

В данном случае  $r$  – радиус капли, образующейся при нагревании до плавления стержня металла или оксида. Значительная погрешность

вызвана тем, что образование и обрыв капли сопровождаются появлением дополнительной капли, составляющей ~30 % массы основной капли. Кроме того, измерение поверхностного натяжения возможно лишь при температуре плавления. Достоинством является отсутствие контакта, взаимодействия металла с огнеупорной керамикой: тиглем, капилляром и т.п. Этим же преимуществом обладает и способ определения поверхностного натяжения, основанный на формировании капли во взвешенном состоянии. Минимальное напряжение, необходимое для удержания капли в электромагнитном поле, было пропорционально капиллярной постоянной, поверхностному натяжению:  $U = f(a^2) = f^*(\sigma)$ .

Следующий метод – лежащей капли (рис. 1.2,б) – получил распространение преимущественно при определении поверхностного натяжения тугоплавких металлов:

$$\sigma = f(r, h), \quad (1.6)$$

где  $r$  и  $h$  – радиус экваториального сечения капли и высота ее от этого сечения до вершины. Точного решения зависимости  $\sigma = f(r, h)$  не существует; для малых капель ( $r/h < 2,1$ ) пользуются таблицами, а для больших – графиками. Для образования капли жидкости объем ее выбирают таким, чтобы капля располагалась над верхней кромкой стакана.

Последний метод – максимального давления – имеет несколько вариантов: так, при пропускании газа через капиллярную трубку, соприкасающуюся с расплавом, на нижнем срезе трубки образуется пузырек (рис. 1.2, в). Максимальное давление  $P$  газа, необходимое для продавливания пузырька, затрачивается на преодоление поверхностного натяжения  $\sigma \cdot d\omega = P \cdot dV$ , далее  $\sigma \cdot 8\pi r \cdot dr = P \cdot 4\pi r^2 \cdot dr$  и

$$\sigma = \frac{P \cdot r}{2}. \quad (1.7)$$

Здесь  $r$  – внутренний радиус капилляра при смачивании расплавом материала капилляра и наружный радиус – при полном несмачивании.

Если сведения о смачиваемости отсутствуют, то следует применять капилляры, имеющие стенку «ножевой» толщины.

При погружении капилляра в расплав надо точно знать глубину погружения, чтобы исключить величину гидростатического давления. Применение двух капилляров различного диаметра позволяет отказаться от поправки на глубину погружения (способ Сагдена):

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot \frac{P_1 - P_2}{1/r_1 - 1/r_2}, \quad (1.8)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  – максимальные давления в газовых пузырьках, образующихся в капиллярах радиусом  $r_1$  и  $r_2$ .

В другом варианте метода через капилляр выдавливается жидкость. Например, на кафедре физической химии СПбГПУ разработан метод максимального давления с обращенным капилляром (рис. 1.2, г). При этом измерительную трубку с впаянным капилляром опускают в тигель с металлом и создают внутри трубки разрежение. Металл из тигля по капилляру проникает внутрь трубки, образуя каплю на верхнем срезе капилляра. Максимальное разрежение  $P$  необходимо для того, чтобы образовавшаяся капля сорвалась с капилляра. Поверхностное натяжение вычислялось по уравнению (1.7). Если применялись капилляры достаточно большого диаметра, то форма капли или газового пузырька отличалась от сферической. Поправка на несферичность учитывалась с помощью таблиц или формулы Кантора

$$\sigma = \frac{g \cdot P \cdot r}{2} \left( 1 - \frac{2 \rho r}{3 P} - \frac{1}{3} \frac{\rho^2 r^2}{P^2} \right). \quad (1.9)$$

Здесь  $\rho$  – плотность жидкости (плотностью газа пренебрегают),  $g$  – ускорение силы тяжести при переходе к размерности поверхностного натяжения, мДж/м<sup>2</sup>, если  $P$  приведено в см вод. ст.



### 1.1.2. Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара

Как известно из уравнения Клапейрона-Клаузиуса, давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости или твердого тела зависит от температуры. Жидкость, находящаяся в виде капель, обладает избытком поверхностной энергии по сравнению с жидкостью, имеющей плоскую поверхность. Это проявляется в росте давления пара по мере уменьшения размеров капли жидкости.

Рассмотрим систему из двух капель жидкости различного радиуса кривизны при постоянной температуре (рис. 1.3). Из-за различия в давлении пара над такими каплями происходит перенос жидкости от малой к большей капле.

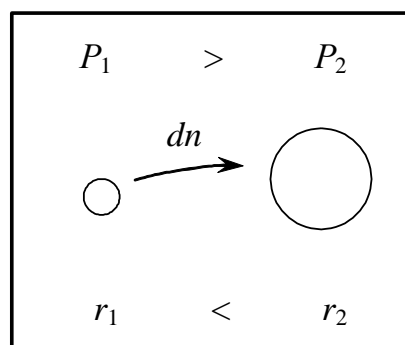


Рис. 1.3. Система из двух капель жидкости

Работа изотермического процесса переноса  $dn$  молей жидкости  $dn \cdot RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$

связана с изменением поверхностной энергии  $\sigma \cdot d\omega$ :

$$dn \cdot RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} = \sigma \cdot d\omega. \quad (1.10)$$

Подставляют в это равенство  $d\omega = 8\pi r \cdot dr$  и  $dn = dm/M$ , где  $dm$  – масса.

Далее  $dm = \rho \cdot dV$ . Здесь  $dV$  – изменение объема.  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$  и  $dV = 4\pi r^2 dr$ .

Получают  $d\omega = \frac{8\pi r \cdot dV}{4\pi r^2} = \frac{2 \cdot dV}{r}$ . Воспользуемся  $dV = \frac{dm}{\rho}$ , тогда

$d\omega = \frac{2}{\rho} \frac{dm}{r}$  или  $d\omega = \frac{2M}{\rho} \frac{dn}{r}$ . Изменение поверхности  $d\omega$  в системе из двух

капель соответствует уменьшению поверхности  $d\omega_1$  малой капли и увеличению поверхности  $d\omega_2$  большей капли:

$$d\omega = d\omega_1 - d\omega_2 = \frac{2M \cdot dn}{\rho} \cdot \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

Из основного соотношения следует:  $dn \cdot RT \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} = \sigma \frac{2M \cdot dn}{\rho} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$  и

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2\sigma \cdot M}{RT \cdot \rho} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right). \quad (1.11)$$

Если  $r_2 = \infty$  (плоская поверхность жидкости), то получают уравнение Томсона (1871 г.)

$$\ln \frac{p}{p^0} = \frac{2\sigma \cdot M}{RT \cdot \rho r}, \quad (1.12)$$

где  $p$  и  $p^0$  – давление насыщенного пара над искривленной (с радиусом кривизны  $r$ ) и плоской поверхностью. Как видно, чем меньше радиус капли жидкости, тем больше давление пара над ней отличается от давления насыщенного пара над плоской поверхностью (табл.1.1).

Таблица 1.1

Влияние кривизны поверхности воды на давление ее насыщенного пара при температуре 293 К.

Радиус капли, м	$p/p^0$
$10^{-6}$	1,001
$10^{-7}$	1,011
$10^{-8}$	1,114
$10^{-9}$	2,95

В случае вогнутой поверхности в уравнении Томсона, в правой части его, ставится знак минус, то есть давление пара над вогнутой поверхностью окажется меньшим, чем над плоской. Меньшее давление вызывает конденсацию в капиллярах, смачиваемых жидкостью, при более низких давлениях, чем на открытой плоской поверхности. Это явление называется капиллярной конденсацией.

Если стремление вещества переходить в раствор, растворение, можно считать подобным, аналогичным «испарению», то повышенную растворимость мелких частиц следует связать с размером частиц. Увеличение растворимости, концентрации насыщенного раствора, с другой стороны, по закону Рауля, сопровождается увеличением давления пара вещества над раствором. Следовательно, отношение давлений пара в уравнении Томсона можно заменить отношением растворимостей вещества

$$\ln \left[ \frac{(x_2^S)'}{x_2^S} \right] = \frac{2\sigma \cdot M}{RT \cdot \rho r}. \quad (1.13)$$

Отсюда делают вывод о том, что чем меньше размер частиц, тем больше их растворимость  $(x_2^S)'$  по сравнению с растворимостью  $x_2^S$  больших кристаллов, имеющих плоскую поверхность. Для высокодисперсных веществ ( $r = 10^{-6} \dots 10^{-9}$  м) растворимость  $(x_2^S)'$  может превышать на порядок равновесные значения  $x_2^S$  крупных кристаллов.

## 1.2. Поверхностные свойства растворов

При образовании раствора в поверхностном слое протекает самопроизвольный процесс, связанный с уменьшением энергии, поверхностного натяжения раствора, и увеличением концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с объемом раствора. Это явление называется адсорбцией. Адсорбции противодействует диффузия, процесс выравнивания концентраций. При равновесии скорости адсорбции и диффузии становятся равными, а энергия Гиббса системы – минимальной. Вещества, при добавлении которых поверхностное натяжение снижается, называются поверхностно-активными:  $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ .

Вещества, при введении которых поверхностное натяжение раствора увеличивается, называются поверхностно-инактивными:  $\frac{d\sigma}{dc} > 0$ .

Для качественной оценки влияния компонентов на поверхностное натяжение раствора применяют критерии поверхностной активности. Один из первых критериев предложен П.А. Ребиндером, по которому из двух компонентов поверхностно-активным является тот, температура плавления которого ниже. Отклонения известны для ряда щелочных металлов, имеющих более высокую температуру плавления, чем ртуть, но поверхностно-активных в ней.

Другой критерий – В.К. Семенченко, основан на понятии обобщенного момента, характеризующего взаимодействие ионов между собой:  $m = \frac{z \cdot e}{r}$ , где  $z$  – число электронов,  $e$  – заряд электрона,  $r$  – радиус иона. Поверхностно-активным является компонент, который имеет меньший обобщенный момент: в этом случае вещество как бы выталкивается на поверхность из объема раствора. В расплавах металлов, солей и оксидов, как правило, образование простейших ионов мало вероятно; радиус иона существенно отличается от кристаллографического, часто нет данных о заряде ионов. Поэтому, использование обобщенного момента в расплавах представляется сложным и ненадежным.

Наиболее целесообразно применение в расплавах критерия А.А. Жуховицкого: поверхностно-активным будет компонент, который при данной температуре имеет меньшее поверхностное натяжение. Он выполняется в системах с монотонным изменением поверхностного натяжения.

Количественное соотношение между адсорбцией и поверхностным натяжением находят путем вывода адсорбционного уравнения Гиббса. Рассматривают двухкомпонентную систему из двух объемных фаз (жидкость – газ) и поверхностного слоя. Энергия Гиббса поверхностного

слоя является функцией температуры, давления, чисел молей растворителя  $n_1$  и растворенного вещества  $n_2$ , поверхности  $\omega$ :  $G = f(T, p, n_1, n_2, \omega)$ . При равновесии  $T, p = \text{const}$ , поэтому

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial \omega} \right)_{T,p,n_1,n_2} d\omega + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2,\omega} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1,\omega} dn_2$$

или 
$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \sigma \cdot d\omega. \quad (1.14)$$

Если состав поверхностного слоя не изменяется, то это уравнение можно интегрировать, как однородное и первой степени относительно экстенсивных величин, стоящих под знаком дифференциала, при постоянстве  $\mu_1, \mu_2$  и  $\sigma$ . Получают

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \sigma \cdot \omega. \quad (1.15)$$

Затем рассматривают любые изменения в системе, то есть дифференцируют (1.15):  $dG = \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 + \sigma \cdot d\omega + \omega \cdot d\sigma$ .

В левую часть равенства подставляют ранее полученное (1.14) значение  $dG$

и находят  $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \omega \cdot d\sigma = 0$ , или  $\frac{n_1}{\omega} d\mu_1 + \frac{n_2}{\omega} d\mu_2 + d\sigma = 0$ .

Обозначают  $\frac{n_1}{\omega} = \Gamma_1$  и  $\frac{n_2}{\omega} = \Gamma_2$  как адсорбции растворителя и растворенного вещества и полагают, что  $n_1 = \text{const}$ , то есть  $d\mu_1 = 0$ . Тогда, для разбавленных растворов:

$$\mu = \varphi(T) + RT \ln c \quad \text{и} \quad d\mu_2 = RT \frac{dc_2}{c_2}.$$

Далее опускают индекс 2:  $d\sigma = -\Gamma \cdot RT \frac{dc}{c}$  и получают адсорбционное уравнение Гиббса

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}. \quad (1.16)$$

Для поверхностно-активных веществ  $\frac{d\sigma}{dc} < 0$  и  $\Gamma > 0$ , адсорбция положительна, концентрация этих веществ в поверхностном слое

оказывается большей, чем в объеме раствора. Для поверхностно-инактивных веществ  $\frac{d\sigma}{dc} > 0$  и  $\Gamma < 0$ , адсорбция отрицательна, то есть поверхностно-инактивные вещества удаляются из поверхностного слоя в раствор.

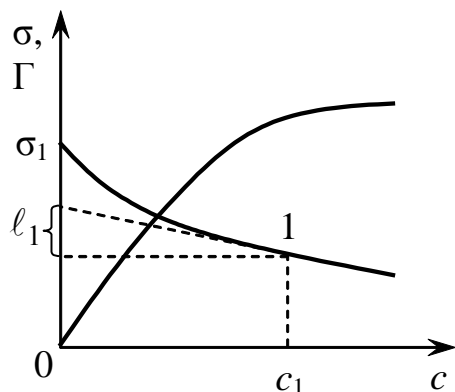


Рис. 1.4. График зависимости поверхностного натяжения и адсорбции от концентрации раствора

Если известна экспериментальная зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества, то можно воспользоваться ею и уравнением Гиббса и определить адсорбцию (рис. 1.4).

Так, в точке 1 на кривой  $\sigma = f(c)$  проводят касательную до пересечения с

осью ординат и находят отрезок  $\ell = -\frac{d\sigma}{dc}$ .

Далее  $\Gamma_1 = \frac{\ell_1}{RT}$ . Таким образом, получают кривую  $\Gamma = f(c)$ , исходящую из начала координат.

### 1.3. Поверхностные явления на границе двух жидкостей

Поверхностное натяжение на границе двух жидкостей называют межфазным натяжением и обозначают  $\sigma_{1,2}$ . Приблизительно его связывают с поверхностными натяжениями жидкостей по правилу Г.Н. Антонова:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2. \quad (1.17)$$

Ограничения, связанные с применением этого правила, рассматривают после введения таких понятий, как когезия  $W_K$  и адгезия  $W_A$ .

Когезией называется работа, которую необходимо затратить для разделения столба жидкости на две части. Поскольку разделение сопровождается образованием двух новых поверхностей, то

$$W_K = 2 \cdot \sigma. \quad (1.18)$$

Адгезией называется работа, необходимая для разрыва столба из двух жидкостей по плоскости соприкосновения между ними. В этом случае разделение сопровождается образованием поверхностей двух жидкостей, то есть равно сумме поверхностных натяжений  $(\sigma_1 + \sigma_2)$  за вычетом межфазного натяжения, существовавшего до разделения

$$W_A = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}. \quad (1.19)$$

Адгезия характеризует сцепление, взаимодействие между разнородными частицами, а когезия – между однородными.

Разность между адгезией и когезией называется коэффициентом растекания  $K = W_A - W_K = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2} - 2 \cdot \sigma_2$ ,

$$K = \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_{1,2}. \quad (1.20)$$

Следовательно, правило Антонова соблюдается в том случае, когда коэффициент растекания равен нулю:  $K = \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_{1,2} = 0$  и  $\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2$ .

Очевидно, что если адгезия равна нулю, то  $\sigma_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2$ .

### **1.3.1. Экспериментальные методы определения межфазного натяжения**

Для измерения межфазного натяжения применяются описанные ранее методы определения поверхностного натяжения расплавов: капиллярного поднятия, веса капель, лежащей капли и максимального давления. При этом образование капли (или столба) одной жидкости, например, металла, происходит внутри другой – расплавленной соли или шлака. В методе лежащей капли используется рентгено съемка капли и радиоактивное излучение для нахождения размеров капли металла внутри солевого или шлакового расплава.

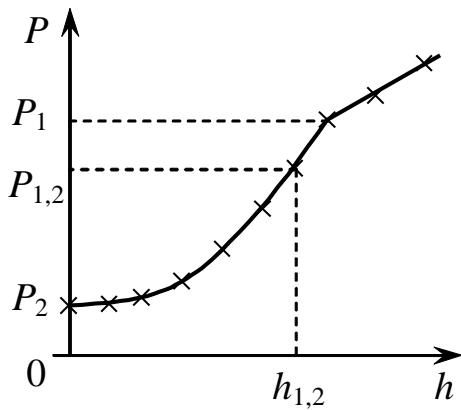


Рис. 1.5. График зависимости максимального давления от глубины погружения капилляра в расплав

Метод максимального давления в газовом пузырьке нашел применение на кафедре физической химии СПбГПУ для измерения межфазного натяжения. В этом случае в тигель помещают жидкий металл и расплав соли или шлака. Капиллярную трубку опускают до соприкосновения с поверхностью расплава соли или шлака, пропускают газ и по величине максимального давления  $P_2$  (рис. 1.5) находят поверхностное натяжение

солевого или оксидного расплава. По изменению максимального давления  $\Delta P$  при погружении трубки на глубину  $h$  вычисляют плотность расплавленной соли или шлака

$$\rho = \frac{\Delta P}{\Delta h}. \quad (1.21)$$

Было обнаружено, что по мере приближения капиллярной трубки к границе раздела металл – расплав соли или шлака зависимость максимального давления в газовом пузырьке от глубины погружения становится криволинейной. Объясняется это тем, что газовый пузырек формируется частично в солевом или оксидном расплаве, а частично – в металле. Кривизна его поверхности различна в солевой или оксидной и металлической фазах. Чем более приближают плоскость среза капилляра к поверхности металла, тем большее влияние на кривизну поверхности оказывает межфазное натяжение, тем выше должно быть давление газа для образования пузырька.

При погружении до глубины  $h_{1,2}$  срыв пузырька, изнутри покрытого пленкой соли (шлака), происходит при максимальной величине давления  $P_{1,2}$ , следующие за ней точки  $P_1$  и другие располагаются на прямой, наклон которой определяется плотностью металла  $\rho_1$ . При дальнейшем



погружении трубки газовый пузырек формируется внутри металла. Давление  $P_1$ , за вычетом гидростатического давления, используется для расчета поверхностного натяжения металла.

Расчет межфазного натяжения, с учетом поправки на несферичность газового пузырька, производят по формуле Кантора

$$\sigma_{1,2} = \frac{g \cdot P \cdot r}{2} \left[ 1 - \frac{2(\rho_1 - \rho_2) \cdot r}{3P} - \frac{1(\rho_1 - \rho_2)^2 \cdot r^2}{3P^2} \right], \quad (1.22)$$

где  $P = P_{1,2} - \rho_2 \cdot h_{1,2}$  – максимальное давление, равное разности максимальной величины  $P_{1,2}$  и гидростатического давления солевого или шлакового расплава,  $r$  – наружный радиус капилляра,  $g$  – ускорение силы тяжести как коэффициент перехода к размерности межфазного натяжения, мДж/м<sup>2</sup>, если давление  $P$  приведено в см вод. ст.

Таким образом, в одном опыте наряду с межфазным натяжением удастся измерить поверхностное натяжение металла и солевого или шлакового расплава и их плотность.

### 1.3.2. Практическое применение результатов определения адгезии и коэффициента растекания

Примером практического использования результатов изучения поверхностных явлений на границе двух жидкостей может быть переход легирующих компонентов из флюса в металл при сварке (рис. 1.6).

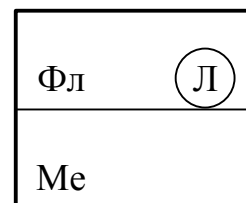


Рис. 1.6. Система из двух жидкостей и капли легирующего компонента

Легирующие компоненты (никель, феррохром, ферромolibден) в виде жидких капель содержатся в таком называемом керамическом флюсе. Полнота перехода является одной из важных характеристик такого флюса. При сварке с интенсивным

конвективным перемешиванием небольшого количества флюса переход легирующих частиц можно представить тремя стадиями:

- 1) доставка частиц к границе раздела металл-флюс (диффузия),
- 2) переход, поглощение их на поверхности раздела,
- 3) растворение легирующих компонентов в металле (диффузия).

Медленной, лимитирующей стадией является вторая, зависящая от поверхностных свойств системы, от разности адгезий легирующего компонента к металлу сварочной ванны (стали)

$$W_{A,M} = \sigma_M + \sigma_L - \sigma_{M-L} \quad (1.23)$$

и к флюсу

$$W_{A,\Phi} = \sigma_\Phi + \sigma_L - \sigma_{L-\Phi}. \quad (1.24)$$

Здесь  $\sigma_M$ ,  $\sigma_L$ ,  $\sigma_\Phi$  – поверхностное натяжение металла сварочной ванны, легирующего компонента и флюса на границе с газом,  $\sigma_{M-L}$ ,  $\sigma_{L-\Phi}$  – межфазное натяжение легирующего компонента на границе с металлом и флюсом. Учитывая, что  $\sigma_{M-L}$  близко к нулю, поскольку при растворении ферросплавов в жидкой стали отсутствует поверхность раздела, находят соотношение

$$\Delta W_A = \sigma_M - \sigma_\Phi + \sigma_{L-\Phi}. \quad (1.25)$$

Отсюда заключают, что интенсивность перехода легирующих элементов находится в прямой зависимости от межфазного натяжения и в обратной от поверхностного натяжения флюса. Так, добавление оксида железа во флюс (до 3 мол.%) приводит к увеличению поверхностного и уменьшению межфазного натяжения на границе с никелем, и как следствие, к снижению разности адгезий  $\Delta W_A$  с 1684 до 1390 мДж/м<sup>2</sup>, что сопровождается понижением коэффициента перехода никеля с 49,5 до 32 % (рис. 1.7, а).

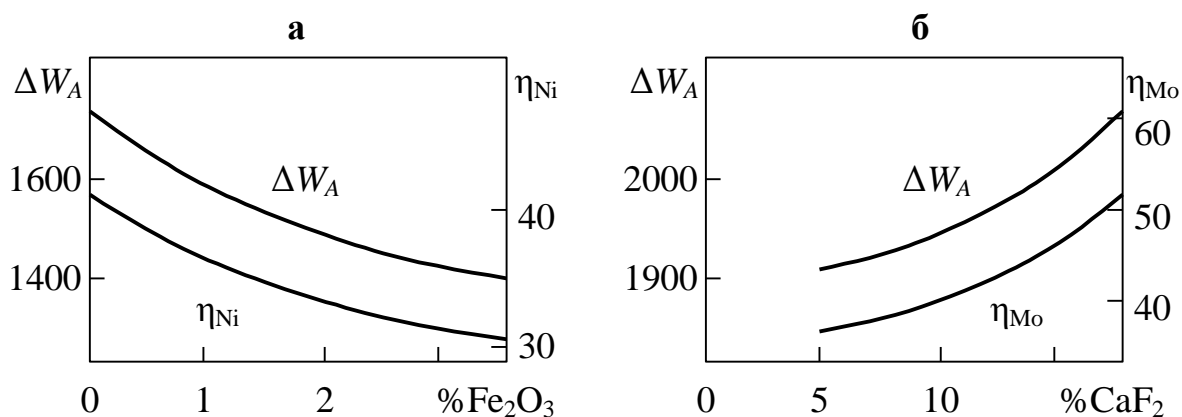


Рис. 1.7. Зависимость разности адгезий и коэффициента перехода легирующих добавок от содержания оксида железа или фторида кальция.

Напротив, при увеличении содержания фторида кальция с 4,5 до 15 мол. % поверхностное натяжение уменьшалось, межфазное натяжение на границе с ферромолибденом не изменялось и разность адгезий  $\Delta W_A$  увеличивалась с 1930 до 2030 мДж/м<sup>2</sup>, соответственно увеличивался и коэффициент перехода молибдена из флюса в металл шва с 46,4 до 50,6 % (рис. 1.7, б).

Можно связать коэффициент растекания флюса по наплавленному металлу при сварке с образованием включений флюса-шлака в металле шва. При отрицательной величине коэффициента растекания вероятность образования включений мала.

Поскольку коэффициент растекания характеризует прилипание флюса к металлу, то, по данным С.Б. Якобашвили, отрицательной величине коэффициента растекания соответствует хорошая отделимость шлаковой корки от наплавленного металла в баллах (таблица 1.2).

Таблица 1.2.

Поверхностные свойства и отделимость шлаковой корки в системе металл-флюс.

Система металл-флюс	Поверхностное натяжение металла, мДж/м <sup>2</sup>	Поверхностное натяжение флюса, мДж/м <sup>2</sup>	Межфазное натяжение, мДж/м <sup>2</sup>	Коэффициент растекания, мДж/м <sup>2</sup>	Балл
Сталь Св08-флюс АН	1120	350	905	-135	4
Сталь 10Х9-флюс АН	1300	350	700	+250	2
Сталь ХН70-флюс АН	1400	350	650	+400	1
Сталь ЭИ701-флюс ОФ	1240	378	912	-50	4

#### 1.4. Поверхностные явления в системе твердое тело – газ

Взаимодействие частиц (атомов, ионов, молекул) внутри твердого тела уравновешено, а на поверхности – не уравновешено. Поэтому поверхностные частицы твердого тела притягивают молекулы газа, концентрация которых увеличивается по сравнению с объемом газа. Возникает адсорбция газа-адсорбата твердым телом – адсорбентом.

Связь между адсорбцией и давлением газа установил И. Лэнгмюр. При этом допускалось, что поверхность твердого тела-адсорбента является гладкой, а молекулы адсорбата не взаимодействуют между собой и образуют мономолекулярный слой (толщиной в одну молекулу).

Рассматривают единичную поверхность адсорбента в состоянии адсорбционного равновесия, то есть число молекул, прилипающих в единицу времени к поверхности, равно числу покидающих ее. Это означает, что скорости адсорбции  $v_1$  и десорбции  $v_2$  будут равны. Скорость

адсорбции пропорциональна давлению газа и свободной части поверхности  $(1-\theta)$ :

$$v_1 = k_1 p \cdot (1 - \theta). \quad (1.26)$$

Здесь  $\theta$  – степень заполнения или доля занятой поверхности,  $k_1$  – константа скорости адсорбции.

Скорость десорбции пропорциональна доле занятой поверхности адсорбента молекулами газа:

$$v_2 = k_2 \theta, \quad (1.27)$$

где  $k_2$  – константа скорости десорбции.

При равновесии  $k_1 p \cdot (1 - \theta) = k_2 \theta$ , откуда  $\theta = \frac{k_1 \cdot p}{k_2 + k_1 \cdot p}$ . После

деления на  $k_2$  правой части полученного соотношения имеют:

$$\theta = \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p}.$$

Здесь  $k$  – константа равновесия адсорбции. Степень заполнения  $\theta$  можно представить в виде отношения величины адсорбции  $\Gamma$  при данном давлении  $p$  к максимальной адсорбции  $\Gamma_\infty$  при насыщении твердой поверхности молекулами газа  $\theta = \Gamma/\Gamma_\infty$ . Получают уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p}. \quad (1.28)$$

Если  $p$  невелико, то  $k \cdot p \ll 1$  и  $\Gamma = \Gamma_\infty \cdot k \cdot p$ , то есть зависимость адсорбции от давления линейна (рис. 1.8).

При другом граничном условии  $k \cdot p \gg 1$ :  $\Gamma = \Gamma_\infty$ , то есть адсорбция не зависит от давления. В промежуточной области давлений следует ожидать, что адсорбция зависит от давления в дробной

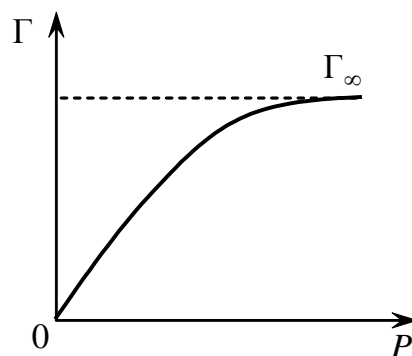


Рис. 1.8. Адсорбция газа на поверхности твердого тела.

степени. Таково уравнение Фрейндлиха

$$\Gamma = b \cdot p^{1/n}, \quad (1.29)$$

где  $b$  и  $n$  – константы, причем  $n > 1$ .

Уравнение Лэнгмюра справедливо и в случае адсорбции на границе жидкость – газ, твердое тело – жидкость. При этом следует заменить давление концентрацией  $p = \frac{n}{V}RT = cRT$ . Далее находят

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{k \cdot c}{1 + k \cdot c} \quad (1.30)$$

Для определения констант  $k$  и  $\Gamma$  приводят уравнение Лэнгмюра к линейной форме

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{k \cdot c + 1}{k \cdot \Gamma_{\infty}} = \frac{c}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{k \cdot \Gamma_{\infty}}.$$

Это уравнение прямой  $\frac{c}{\Gamma} = a \cdot c + b$ , где  $a = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$  и  $b = \frac{1}{k \cdot \Gamma_{\infty}} = \text{const.}$

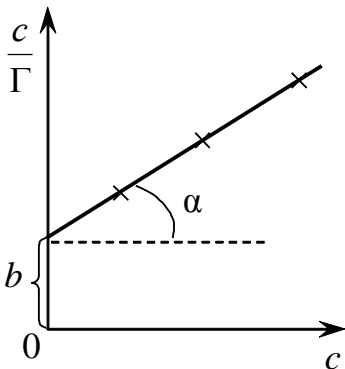


Рис. 1.9. График для определения констант  $k$  и  $\Gamma_{\infty}$ .

Если по оси абсцисс на рис. 1.9 откладывают концентрацию  $c$ , а по оси ординат  $\frac{c}{\Gamma}$ , то

$$\text{ctg} \alpha = \frac{1}{a} = \Gamma_{\infty}, \quad b = \frac{1}{k \cdot \Gamma_{\infty}}.$$

Зная  $\Gamma_{\infty}$ , как число молей на единицу поверхности, можно вычислить площадь, приходящуюся на один моль  $\omega = 1/\Gamma_{\infty}$  и одну молекулу  $\omega_1 = \frac{1}{N \cdot \Gamma_{\infty}}$ , где  $N$  – число Авогадро.

Затем находят толщину  $\delta$  поверхностного слоя – монослоя при предельном насыщении его молекулами адсорбата:  $\delta \cdot \omega = m/\rho$ . Здесь  $\rho$  – плотность вещества в жидком состоянии ( $\text{г}/\text{см}^3$ ),  $m$  – масса  $1 \text{ см}^2$  ( $\omega$ ) поверхностного слоя. Если  $\Gamma_{\infty} = \frac{m}{M \cdot \omega}$ , то  $\delta = \frac{\Gamma_{\infty} M}{\rho}$ , где  $M$  – молекулярная масса.

## 1.5. Поверхностные явления при соприкосновении трех фаз

Основной характеристикой трехфазной границы твердое тело – жидкость – газ является краевой угол смачивания  $\theta$ , отсчитываемый в сторону жидкости (рис. 1.10).

Рассматривают равновесие поверхностных «сил»-натяжений в точке 0: Составляющую  $\sigma_{ж-г}$ , направленную по нормали вверх, при проектировании на плоскость твердой поверхности полагают равной нулю. Отсюда получают закон Юнга:

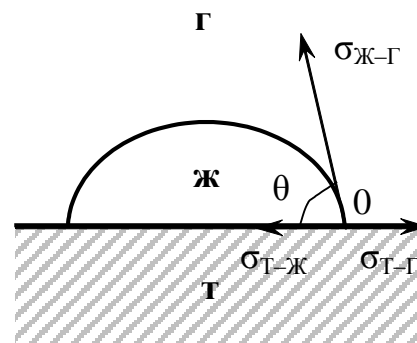


Рис.1.10. Краевой угол смачивания в системе твердое тело-жидкость-газ.

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}$$

Величины поверхностного натяжения  $\sigma_{т-г}$  и  $\sigma_{т-ж}$ , как правило, неизвестны, поэтому их находят через адгезию между твердым телом и жидкостью:

$$W_A = \sigma_{т-г} + \sigma_{ж-г} - \sigma_{т-ж} = \sigma_{ж-г} (\cos\theta + 1),$$

$$\cos\theta = \frac{W_A}{\sigma_{ж-г}} - 1. \quad (1.32)$$

Величина краевого угла смачивания определяется соотношением адгезии – сцеплением частиц жидкой и твердой фаз и частиц жидкости между собой – когезии  $W_K = 2 \cdot \sigma_{ж-г}$ .

Если адгезия превышает поверхностное натяжение жидкости, то  $\cos\theta > 0$ ,  $\theta < 90^\circ$  и жидкость смачивает твердую поверхность, и наоборот, не смачивает при  $W_A < \sigma_{ж-г}$ .  $\cos\theta < 0$ ,  $\theta > 90^\circ$ .

В случае полного несмачивания ( $\cos\theta = -1$ ,  $\theta = 180^\circ$ )  $W_A = 0$ , то есть должно отсутствовать взаимодействие между жидкостью и твердым телом.

При  $W_A = 2 \cdot \sigma_{ж-г} = W_K$  ( $\cos\theta = 1$ ,  $\theta = 0^\circ$ ) смачивание и растекание жидкости по твердой поверхности становится неограниченным. Такое состояние системы является неравновесным, к которому неприменимо

исходное условие равновесия и закон Юнга. Следовательно, получают  $W_A \leq 2 \cdot \sigma_{ж-г}$  или  $W_A \leq W_K$ .

Можно ожидать, что краевой угол смачивания должен быть неодинаковым для различных граней кристаллических твердых тел, однако экспериментальные данные свидетельствуют об обратном. Например, угол смачивания железом пластинок из оксида алюминия при температуре 1823 К определен многими исследователями равным  $141 \pm 3^\circ$  и примерно одинаков для расплава оксидов (шлака) как на стальной пластинке, так и на жидком железе ( $60 \dots 70^\circ$ ). Это объясняется тем, что при подготовке к опыту поверхность твердого тела приводится в состояние, близкое к аморфному.

Влияние подготовки поверхности, шероховатости ее отмечалось для многих систем. При переходе от полированной поверхности углеродистой стали к шероховатой и грубо обработанной угол, образуемый каплей силикатного расплава  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  изменялся от 66 до 70 и далее до  $90^\circ$ , для боросиликатного расплава – от 88 до  $102^\circ$ . Приближенное соотношение Б.В. Дерягина связывает измеренный угол  $\theta_0$  с истинным  $\theta$ , отвечающим идеально гладкой поверхности:

$$\cos\theta = \frac{\omega}{\omega_0} \cdot \cos\theta_0,$$

где  $\omega$  и  $\omega_0$  – истинная и кажущаяся поверхности твердого тела.

Наконец, следует учитывать гистерезис смачивания (разность углов натекания и оттекания), возникающий вследствие взаимодействия твердого тела с расплавом: растворения, адсорбции, химического взаимодействия. Уменьшить влияние гистерезиса, по-видимому, можно, определяя равновесный краевой угол по профилю малой капли на тонкой нити, где расчетное уравнение для  $\cos\theta$  содержит не углы, а размеры диаметра капли, нити и др. К расплавам этот метод пока не применялся.

С этой же целью измерение угла смачивания проводят вначале при повышении ( $\theta$  уменьшается), а затем при понижении температуры



( $\theta$  увеличивается). Средняя величина  $\theta$  для данной температуры принимается соответствующей равновесному краевому углу смачивания.

### 1.5.1. Смачиваемость оксидов металлами, металлов жидкими оксидами и твердых металлов жидкими металлами

Наиболее полно изучено смачивание оксидов металлами. Установлено, что смачиваемость определяется взаимодействием жидкого металла с кислородом оксида:  $Me'' + Me'O = Me' + Me''O$ , для которого  $\Delta G_T^0 = (\Delta G_T^0)'' - (\Delta G_T^0)'$ , где  $(\Delta G_T^0)''$  и  $(\Delta G_T^0)'$  – изменение энергии Гиббса при окислении жидкого металла и металла, образующего твердый оксид.

Сравнение изменения энергии Гиббса с адгезией показало, что при увеличении  $\Delta G_T^0$  адгезия металла к оксиду уменьшается, а краевой угол смачивания возрастает (рис. 1.11).

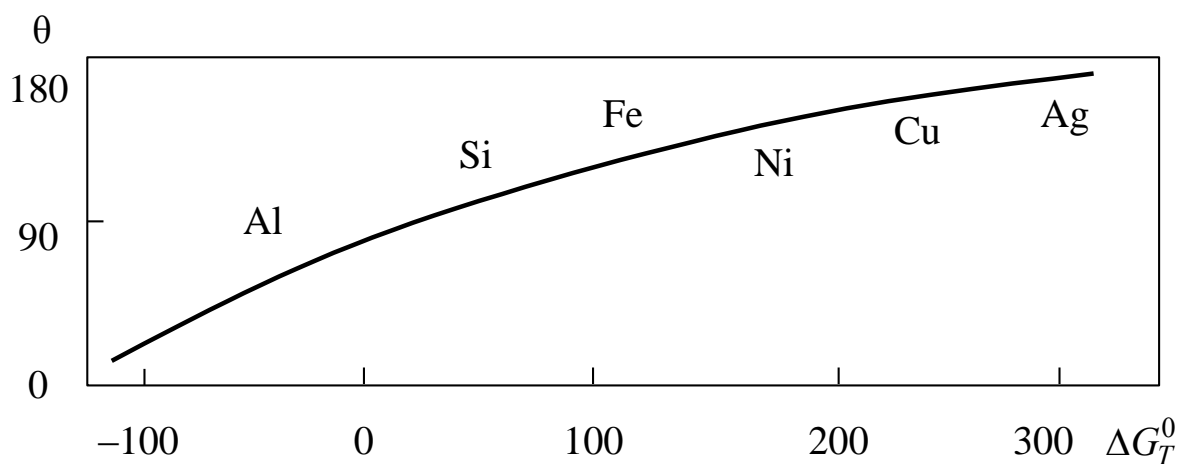


Рис. 1.11. Связь краевого угла смачивания с изменением энергии Гиббса.

Существенное уменьшение краевого угла смачивания наблюдалось при увеличении содержания кислорода в жидком металле, что сопровождалось снижением его когезии и возрастанием адгезии вследствие сближения состава металла и оксида.

Добавление к металлу компонентов, снижающих поверхностное натяжение, приводит к улучшению смачиваемости, и наоборот, такие поверхностно-инактивные компоненты, как никель, молибден, вольфрам, практически не изменяющие поверхностное натяжение железа, мало изменяют и краевой угол смачивания железом оксида алюминия, оксида магния.

Изучение смачивания расплавом оксидов (шлаком) твердого металла, когда поверхностное натяжение жидкости значительно ниже, чем при смачивании металлом оксида, привело к выводу: адгезия превышает поверхностное натяжение и жидкость смачивает твердую поверхность. Например, жидкие силикаты на железе образуют углы от  $21^{\circ}$  до  $33^{\circ}$ , а на хромистой стали – от  $5^{\circ}$  до  $15^{\circ}$ . Аналогично смачиваются металлы и расплавами солей ( $\theta \ll 90^{\circ}$ ), при этом смачиваемость фторидами меньше, чем хлоридами, то есть чем ниже поверхностное натяжение жидкости, тем лучше смачиваемость.

При соприкосновении жидких металлов с твердыми вследствие высокой адгезии, связанной с взаимным проникновением электронного газа, с образованием растворов в жидком и твердом состоянии, смачиваемость, как правило, оказывается высокой. Например, близок к нулю краевой угол смачивания щелочными металлами серебра, цинка, палладия, с которыми они образуют интерметаллиды или твердые растворы, как в системе литий – медь. Взаимодействием жидкости с твердым телом объясняется хорошая смачиваемость металлами таких материалов как карбиды, бориды, нитриды. Эти соединения, как правило, обладают металлическими свойствами. Опытные данные подтверждают, что их смачиваемость близка к смачиваемости жидкими металлами твердых.

### 1.5.2. Роль поверхностных явлений в системе металл – припой – флюс – газ при пайке

Примером системы, в которой соприкасаются три фазы, может быть рассмотрена применяемая при пайке система твердый металл-припой-флюс-газ (рис. 1.12).

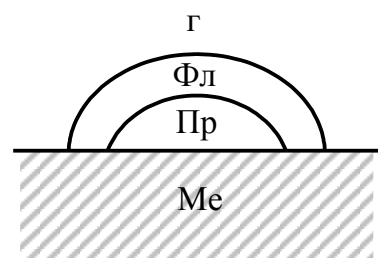


Рис. 1.12. Система металл-припой-флюс-газ.

В процессе пайки жидкий металлический припой под слоем флюса растекается по поверхности твердого паяемого металла.

Наряду с требованиями к флюсу в отношении его температуры плавления, взаимодействия с оксидами на поверхности припоя и металла, необходимо выполнение двух условий:

а) коэффициент растекания флюса по припою должен быть положительным, то есть флюс должен предохранять припой от взаимодействия с газом;

б) адгезия флюса к припою должна быть больше адгезии его к паяемому металлу, иначе припой не сможет растекаться по металлу.

В первом случае коэффициент растекания флюса

$$K = \sigma_{\Pi} - \sigma_{\Phi} - \sigma_{\Pi-\Phi} > 0. \quad (1.33)$$

Во втором, адгезия флюса к припою равна  $W_{A\Pi} = \sigma_{\Pi} + \sigma_{\Phi} - \sigma_{\Pi-\Phi}$ , а адгезия флюса к металлу

$$W_{AM} = \sigma_{\Phi} (\cos \theta + 1). \quad (1.34)$$

Здесь  $\theta$  – краевой угол смачивания металла флюсом, который, как правило, равен нулю. Поэтому  $W_{AM} = 2 \cdot \sigma_{\Phi}$ .

Разность адгезии флюса к припою и паяемому металлу

$$\Delta W_A = \sigma_{\Pi} - \sigma_{\Phi} - \sigma_{\Pi-\Phi}, \quad (1.35)$$

где  $\sigma_{\Pi}$  и  $\sigma_{\Phi}$  – поверхностное натяжение припоя и флюса на границе с газом, а  $\sigma_{\Pi-\Phi}$  – межфазное натяжение припоя, контактирующего с флюсом.

Последнее выражение совпадает с коэффициентом растекания, откуда следует, что нужно так подобрать компоненты флюса, выбрать оптимальный состав его, чтобы поверхностное натяжение флюса и межфазное натяжение  $\sigma_{п-ф}$  были бы минимальными. При этом поверхностное натяжение припоя при заданной температуре и составе является постоянной величиной.

Таким способом находили оптимальный состав флюса для пайки меди цинковым припоем. Флюс из хлоридов лития и калия с добавками фторида лития и хлорида цинка при температуре 873 К имел низкое поверхностное и межфазное натяжение, коэффициент растекания был положительным  $K = 136 \text{ мДж/м}^2$ . Припой хорошо растекался по меди, а соединения медных деталей оказывались настолько прочными, что при испытании «на разрыв» разрушение происходило по паяемому металлу – меди, а не по припою.

## 1.6. Работа образования новой фазы

Образование новой фазы капли жидкости из насыщенного пара или кристаллов – зародышей из насыщенного раствора представляет большой интерес для металлургии.

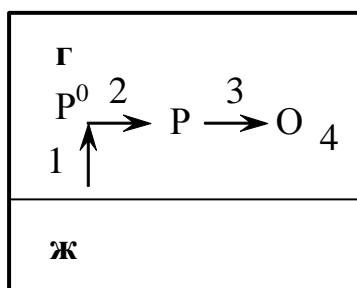


Рис. 1.13. Образование новой фазы в системе жидкость – газ

Рассматривают систему жидкость – пар в состоянии равновесия при постоянной температуре (рис. 1.13).

Давление пара над плоской поверхностью жидкости обозначают  $p^0$ . Представляют, что образование капли жидкости из насыщенного пара сопровождается увеличением ее поверхности на величину  $\omega$  (поверхность с плоским

мениском не изменится). Энергия или работа создания поверхности  $\omega$  равна  $\sigma\omega$ . Эту работу представляют как суммарную, а процесс образования поверхности  $\omega$  состоящим из следующих стадий:

- 1) испарение некоторого количества  $\Delta n$  вещества в газовую фазу из жидкости, работа этой стадии

$$A_1 = p^0(V_{\text{П}} - V_{\text{Ж}}) = p^0 V_{\text{П}} = \Delta n RT; \quad (1.36)$$

- 2) сгущение с увеличением давления в газовой фазе от  $p^0$  до  $p$  – давления пара над малой каплей. Здесь

$$A_2 = \Delta n RT \ln p/p^0; \quad (1.37)$$

- 3) конденсация с работой, равной работе испарения, но с противоположным знаком:

$$A_3 = -p^0 V_{\text{П}} = -\Delta n RT; \quad (1.38)$$

- 4) образование новой фазы с работой  $A$ , в нашем случае, образование капли жидкости из пересыщенного пара с давлением  $p$ .

Таким образом, получают  $\sigma \cdot \omega = \Delta n \cdot RT \ln \frac{p}{p^0} + A$ . (1.39)

Работу последней стадии  $A$  находят после следующих преобразований:

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{M} = \frac{\rho \cdot \Delta V}{M} = \frac{\rho \cdot 4\pi r^3}{M \cdot 3} \quad \text{и} \quad \ln \frac{p}{p^0} = \frac{2\sigma \cdot M}{RT \cdot \rho \cdot r},$$

$$A = \sigma \cdot \omega - \frac{\rho}{M} \frac{4}{3} \frac{\pi r^3 \cdot RT \cdot 2\sigma M}{RT \cdot \rho \cdot r} = \sigma \cdot 4\pi r^2 - \frac{8}{3} \sigma \cdot \pi r^2.$$

$$A = \frac{4}{3} \pi r^2 \sigma = \frac{1}{3} \sigma \cdot \omega. \quad (1.40)$$

Как видно, работа образования новой фазы равна 1/3 работы образования ее поверхности.

Аналогичное уравнение получают и для работы образования кристаллического зародыша из жидкости

$$A = \frac{1}{3} \sigma_{\text{T-Ж}} \cdot \omega. \quad (1.41)$$

Здесь  $\sigma_{Т-ж}$  – поверхностное или межфазное натяжение на границе твердый кристалл – жидкость.

## 2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химической кинетикой называют раздел физической химии, посвященный изучению протекания химических реакций во времени. Знание этого раздела имеет большое значение для специалистов, работающих в области получения материалов, поскольку именно скорость химических реакций определяет производительность, эффективность и, в конечном счете, экономику промышленного процесса.

Основной величиной в химической кинетике является скорость реакции, измеряемая изменением концентрации реагирующего вещества в единицу времени ( $dC/d\tau$ ). Если реакция протекает при постоянстве объема, то скорость реакции удобно выражать изменением количества прореагировавшего вещества за единицу времени ( $dx/d\tau$ ).

В общем случае о скорости реакции



можно судить по изменению концентрации любого реагирующего вещества. Если за время  $d\tau$  прореагировало  $dx_A$  молей вещества  $A$ , то количество вещества  $B$  уменьшилось на  $dx_B = (\nu_B/\nu_A) \cdot dx_A$  молей. При этом количество вещества  $C$  увеличилось на  $dx_C = (\nu_C/\nu_A) \cdot dx_A$  молей, а количество вещества  $D$  – на  $dx_D = (\nu_D/\nu_A) \cdot dx_A$  молей.

Поделив изменения количества молей на объем системы, можно найти изменение концентрации веществ:

$$\frac{dx_A}{V} = dC_A; \quad \frac{dx_B}{V} = dC_B = \frac{\nu_B}{\nu_A} dC_A;$$
$$\frac{dx_C}{V} = dC_C = \frac{\nu_C}{\nu_A} dC_A; \quad \frac{dx_D}{V} = dC_D = \frac{\nu_D}{\nu_A} dC_A.$$

Откуда, после деления на  $d\tau$ , получаем (по абсолютному значению)

$$\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{\nu_A}{\nu_B} \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{\nu_A}{\nu_C} \frac{dC_C}{d\tau} = \frac{\nu_A}{\nu_D} \frac{dC_D}{d\tau}.$$

Учитывая, что для исходных веществ  $dC < 0$ , а скорость реакции не может быть величиной отрицательной, скорость реакции записывают как  $\upsilon = -\frac{dC}{d\tau}$ , если  $C$  – концентрация исходного вещества и  $\upsilon = \frac{dC}{d\tau}$ , если  $C$  – концентрация продукта реакции.

Зависимость скорости гомогенных и гетерогенных реакций от концентрации различна. Взаимодействие между молекулами в одной фазе может протекать в любой точке объема в результате столкновения реагирующих молекул. В гетерогенных реакциях вещества реагируют на поверхности раздела фаз, поэтому скорость реакции может определяться как самим актом химического взаимодействия, так и скоростью подвода реагирующего вещества к поверхности раздела или отвода продуктов реакции, то есть скоростью диффузии.

В основу кинетических представлений положена теория соударений, согласно которой частицы исходных веществ действуют друг на друга в результате взаимных столкновений, при этом они должны обладать достаточным запасом энергии (активные частицы).

Поскольку реагируют только сталкивающиеся молекулы, а общее число столкновений определяется количеством реагирующих молекул, то скорость гомогенной реакции должна зависеть от концентрации взаимодействующих веществ.

Скорость реакции (2.1), если она протекает в одну стадию, может быть записана как

$$\upsilon = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}. \quad (2.2)$$

Уравнение (2.2) называется кинетическим уравнением реакции, а коэффициент  $k$  – константой скорости реакции. Последняя имеет смысл

скорости при единичных концентрациях реагирующих веществ. Константа скорости не зависит от концентрации и определяется температурой реакции.

Следует отметить, что константа скорости является значительно более информативной величиной, нежели скорость реакции. В самом деле, сопоставляя скорости различных реакций, мы должны вести такое сопоставление в одинаковых условиях, то есть при одинаковых концентрациях. При сопоставлении констант скоростей – такое требование выполняется автоматически. Численное значение скорости реакции имеет смысл только для тех концентраций реагирующих веществ, для которых оно получено. В противоположность этому, константа скорости в совокупности с кинетическим уравнением (2.2) позволяет рассчитать скорости реакции при любых концентрациях реагирующих веществ. Отмеченные обстоятельства обуславливают тот факт, что в дальнейшем, анализируя кинетику различных реакций, мы будем в первую очередь интересоваться константой скорости этих реакций.

Если реакция протекает в несколько стадий, то ее скорость определяется скоростью самой медленной стадии, которая именуется лимитирующей стадией. Поскольку лимитирующая стадия, как правило, неизвестна, предсказать заранее показатели степени в уравнении (2.2) не представляется возможным. Вместе с тем вид кинетического уравнения, соответствующий (2.2) удобно сохранить для любых реакций. Поэтому для стадийных реакций кинетическое уравнение записывают по аналогии с (2.2), однако при этом показатели степени при концентрациях уже не имеют смысла стехиометрических коэффициентов:

$$v = k \cdot C_A^{n_A} C_B^{n_B}, \quad (2.3)$$

$$n_A \neq \nu_A; \quad n_B \neq \nu_B.$$

Показатели степени при концентрациях реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции получили название порядка реакции.



Числа  $n_A$  и  $n_B$  именуется частным порядком (порядок реакции по данному веществу). Сумма показателей ( $n_A+n_B$ ) называется суммарным порядком реакции, причем слово «суммарный», как правило, опускается. В соответствии с величиной порядка проводится классификация реакций на реакции нулевого, первого, второго и т.д. порядков.

Порядок характеризует формально – кинетическую зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Его величина меняется от нуля до трех, причем порядок может выражаться дробным числом.

В химической кинетике принято различать реакции и по величине молекулярности, которую находят по числу молекул, принимающих участие в элементарном акте химического взаимодействия. Например, одномолекулярными или мономолекулярными называются реакции распада типа  $A=C+D$ , бимолекулярными типа  $A+B=D$ . Только для простых по механизму протекания реакций, то есть одностадийных, передаваемых химическим уравнением, порядок реакции совпадает с ее молекулярностью. Часто порядок реакции (2.1) отличается от молекулярности потому, что концентрация одного вещества ( $B$ ) значительно превосходит концентрацию другого ( $A$ ) и остается практически постоянной ( $C_B \approx \text{const}$ ), то есть может быть включена в константу скорости:

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k' C_A^{n_A}.$$

Здесь порядок реакции  $n$  оказывается равным  $n_A$  – порядку по веществу  $A$ .

## 2.1. Кинетика простых гомогенных реакций

Принципиально большинство реакций являются двусторонними или обратимыми, то есть протекающими одновременно в двух направлениях с

разными скоростями. В состоянии равновесия скорость реакции в обоих направлениях одинакова. Следует отличать понятие обратимости химической реакции от термодинамической обратимости процесса, характеризующей условия получения максимальной работы. Реакцию считают односторонней, если можно пренебречь скоростью обратной реакции по сравнению со скоростью прямой реакции. Это допустимо в начале любой реакции, когда концентрация продуктов мала и обратная реакция не достигла значительной скорости, или когда константа скорости обратной реакции очень мала по сравнению с константой скорости прямой реакции.

Мы начнем рассмотрение кинетических закономерностей с простых, односторонних реакций.

### 2.1.1. Реакции нулевого порядка

Нулевой порядок реакции (в отличие от других порядков) определяется не природой реагирующих веществ, а условиями протекания реакции. Как мы увидим позже, нулевой порядок могут иметь фотохимические, каталитические и некоторые другие реакции.

Кинетическое уравнение реакции нулевого порядка

$$v = -\frac{dC}{dt} = kC^0 \quad (2.4)$$

указывает на то, что скорость такой реакции не зависит от времени, т.е. является величиной постоянной. Соответственно, протекание этой реакции во времени описывается простейшими математическими зависимостями.

Проинтегрируем уравнение (2.4):

$$-dC = k dt; \quad -C = k\tau + \text{const} .$$

Из начального условия (если  $\tau = 0$ , то  $C = C_0$ ) получаем, что  $\text{const} = -C_0$ . В результате приходим к следующему интегральному кинетическому уравнению:

$$C = C_0 - k\tau. \quad (2.5)$$

Уравнение (2.5) показывает, что для реакции нулевого порядка концентрация реагирующего вещества линейно меняется со временем (рис. 2.1), а константа скорости реакции  $k$  может быть определена по тангенсу наклона прямой.

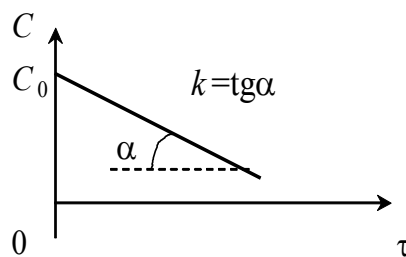


Рис. 2.1. Зависимость концентрации реагирующего вещества от времени

Если реакция протекает в постоянном объеме ( $V$ ), более удобно иметь дело с кинетическим уравнением, в котором концентрация заменена на количество прореагировавшего вещества  $x$ . Поскольку

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = \frac{1}{V} \frac{dx}{d\tau},$$

дифференциальное кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{dx}{d\tau} = k', \quad (2.6)$$

где  $k' = k/V$ .

Интегрирование уравнения (2.6) с использованием начального условия ( $x = 0$ , когда  $\tau = 0$ ) приводит к следующему соотношению

$$x = k' \tau. \quad (2.7)$$

Последнее уравнение показывает, что количество прореагировавшего вещества (как и его концентрация) линейно меняется со временем (рис. 2.2). Константу скорости  $k'$  можно найти по наклону прямой.

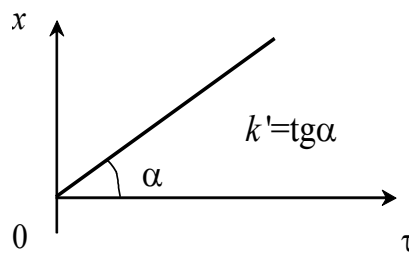


Рис. 2.2. Зависимость количества прореагировавшего вещества от времени

Период полураспада для реакции нулевого порядка можно найти из уравнения

(2.7), если к нему применить условие:  $\tau = \tau_{1/2}$ , когда  $x=a/2$ . Тогда получим

$$\tau_{1/2} = \frac{a}{2k'}. \quad (2.8)$$

Видно, что для реакции нулевого порядка период полураспада пропорционален начальному количеству вещества.

### 2.1.2. Реакции первого порядка

Для реакций первого порядка (мономолекулярных), согласно уравнению (2.3),

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A, \quad (2.9)$$

откуда

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k \cdot d\tau \quad \text{и} \quad -\ln C_A = k\tau + \text{const} \quad . \quad (2.10)$$

Константу интегрирования находят из начальных условий: при  $\tau=0$   $C_A=C_{0,A}$ , то есть концентрация вещества  $A$  равна начальной концентрации  $C_{0,A}$ . Тогда  $\text{const} = -\ln C_{0,A}$ .

Из соотношения (2.10) получают интегральное уравнение скорости, с помощью которого вычисляют концентрацию вещества  $C_A$  в любой момент времени  $\tau$ ,

$$\ln \frac{C_{0,A}}{C_A} = k\tau. \quad (2.11)$$

Кинетическое уравнение реакции можно выразить и через абсолютное количество реагирующего вещества. Пусть, в начальный момент времени количество исходного вещества  $A$  равнялось  $a$  молей. Если к моменту времени  $\tau$  прореагировало  $x$  молей вещества  $A$ , то в системе к этому моменту времени осталось  $(a-x)$  молей. Поделив количество на объем системы, находят концентрацию вещества  $A$ :

$$C_A = \frac{a-x}{V}, \quad \text{откуда} \quad dC_A = -\frac{dx}{V} \quad \text{и} \quad -\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{dx}{V \cdot d\tau}.$$

Эти соотношения подставляют в уравнение (2.9)

$$\frac{dx}{V \cdot d\tau} = k \frac{a-x}{V}$$

и после сокращения на объем  $V$

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x).$$

Разделяют переменные  $\frac{dx}{a-x} = k \cdot d\tau$  и в результате интегрирования получают

$$-\ln(a-x) = k\tau + \text{const}. \quad (2.12)$$

Константу интегрирования определяют из начальных условий: при  $\tau=0$   $x=0$ , откуда  $\text{const} = -\ln a$ , и подставляют ее значение в соотношение (2.12). Тогда:

$$\ln \frac{a}{a-x} = k\tau \quad (2.13)$$

или

$$x = a \cdot \left(1 - e^{-k\tau}\right). \quad (2.14)$$

Как видно из уравнения (2.14), по мере протекания реакции первого порядка количество прореагировавшего вещества изменяется по экспоненциальному закону (рис. 2.3), поэтому окончание реакции  $x=a$  наступит при  $\tau = \infty$ .

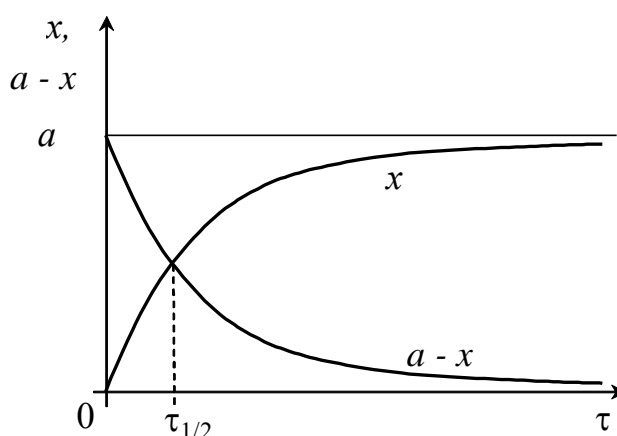


Рис. 2.3. Зависимость количества вещества от времени протекания реакции первого порядка

В качестве интегральной характеристики скорости

протекания реакции может быть принято время, за которое начальное количество (или концентрация) исходного вещества уменьшится вдвое. Этот промежуток времени называется периодом полураспада ( $\tau_{1/2}$ ).

Из уравнения (2.13) или (2.11) следует, что если за время  $\tau_{1/2}$  количество реагирующего вещества  $x$  будет равно  $a/2$  (или  $C_A=C_{0,A}/2$ ), то

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.15)$$

будет периодом полураспада реакции первого порядка и постоянной величиной, не зависящей от начального количества вещества, при данной температуре.

Часто бывает удобным оперировать не абсолютными, а относительными количествами реагирующих веществ. С этой целью вводят понятие степени превращения как отношения количества вещества, вступившего в реакцию, к его исходному количеству:

$$\eta = x/a .$$

Величина степени превращения указывает на степень завершенности реакции. Если  $\eta=0,75$  (75%), то говорят, что реакция прошла на 75%. С помощью степени превращения кинетическим уравнениям можно придать более общий характер.

Так, для реакции первого порядка уравнение (2.13) принимает вид:

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

или

$$\ln \frac{1}{1-\eta} = k \tau . \quad (2.16)$$

### 2.1.3. Реакции второго порядка

К реакциям второго порядка (бимолекулярным) относится реакция типа  $A+B=D$ . Для таких реакций на основании соотношения (2.3) можно написать уравнение скорости через концентрации

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k' C_A C_B. \quad (2.17)$$

В общем случае ( $C_A \neq C_B$ ) это уравнение с тремя переменными не интегрируется. Поэтому выражают концентрации через количество реагирующих веществ. Обозначают начальное количество вещества  $A$  через  $a$  молей и вещества  $B$  через  $b$  молей. Допускают, что  $a$  и  $b$  не одинаковы. К произвольному моменту времени  $\tau$  прореагирует одинаковое количество  $x$  исходных веществ  $A$  и  $B$ . Следовательно, к этому моменту времени вещества  $A$  останется  $(a-x)$  молей и второго вещества  $(b-x)$  молей. Их концентрации соответственно будут:

$$C_A = \frac{a-x}{V} \quad \text{и} \quad C_B = \frac{b-x}{V},$$

откуда

$$dC_A = -\frac{dx}{V} \quad \text{и} \quad -\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{dx}{V \cdot d\tau};$$

после подстановки в (2.17):

$$\frac{dx}{V \cdot d\tau} = k' \cdot \frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V}.$$

Сокращение на объем правой и левой частей приводит к уравнению

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k'}{V} (a-x) \cdot (b-x).$$

Если реакция протекает в замкнутом объеме ( $V=\text{const}$ ) то  $\frac{k'}{V}$  будет постоянной величиной. Обозначают  $\frac{k'}{V}$  через  $k$  и называют эту величину константой скорости реакции. Следует помнить, что скорость

бимолекулярной реакции, в отличие от мономолекулярной, зависит от объема, в котором происходит реакция.

Для интегрирования полученного уравнения

$$\frac{dx}{(a-x) \cdot (b-x)} = k \cdot d\tau \quad (2.18)$$

левую часть его умножают и делят на  $(a-b)$  и в числителе прибавляют и вычитают  $x$ , тогда

$$\frac{1}{a-b} \cdot \frac{(a-x) \cdot dx - (b-x) \cdot dx}{(a-x) \cdot (b-x)} = k \cdot d\tau.$$

Интегрирование уравнения приводит к равенству

$$\frac{1}{a-b} \cdot [-\ln(b-x) + \ln(a-x)] = k\tau + \text{const}. \quad (2.19)$$

Как и прежде, константу интегрирования определяют из условия: при  $\tau=0$   $x=0$ , откуда

$$\text{const} = \frac{1}{a-b} \ln \frac{a}{b}. \quad (2.20)$$

Из соотношений (2.19) и (2.20) выводят интегральное уравнение скорости реакции второго порядка

$$\frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k\tau. \quad (2.21)$$

Этим уравнением нельзя воспользоваться при равенстве начальных количеств исходных веществ ( $a=b$  и  $C_A=C_B$ ), поскольку приходим к неопределенности типа  $\frac{0}{0}$ . В этом случае уравнение, передающее изменение концентрации вещества со временем (2.17), должно быть представлено как

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = kC_A^2 \quad (2.22)$$

Учитывая, что концентрация  $C_A$  равна  $\frac{a-x}{V}$  и производная ее по времени (скорость реакции)



$$-\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{dx}{V \cdot d\tau}$$

из уравнения (2.22) получают

$$\frac{dx}{(a-x)^2} = k d\tau \quad (2.23)$$

Интегрирование (2.23) приводит к уравнению

$$\frac{1}{a-x} = k\tau + \text{const.} \quad (2.24)$$

Поскольку при  $\tau=0$  количество прореагировавшего вещества  $x=0$ , то

$$\text{const} = \frac{1}{a}. \quad (2.25)$$

Из соотношений (2.24) и (2.25) вытекает, что

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k\tau \quad \text{и} \quad \frac{x}{a(a-x)} = k\tau. \quad (2.26)$$

Последнее уравнение может быть записано через степень превращения реагента

$$\frac{\eta}{a(1-\eta)} = k\tau. \quad (2.27)$$

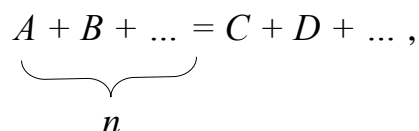
Период полураспада  $\tau_{1/2}$  реакции второго порядка, когда  $x=a/2$ , будет

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{ka}. \quad (2.28)$$

Период полураспада вещества, участвующего в реакции второго порядка, зависит от начального количества исходного вещества.

#### 2.1.4. Реакции $n$ -го порядка

Для реакции, в которой участвует  $n$  веществ и исходные концентрации или количества одинаковы



получают в соответствии с уравнением (2.3)

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A^n, \quad (2.29)$$

откуда  $-\frac{dC_A}{C_A^n} = k \cdot d\tau$  и после интегрирования

$$-\frac{C_A^{1-n}}{1-n} = k\tau + \text{const} \quad (2.30)$$

Концентрации исходных веществ в начальный момент времени  $\tau=0$  обозначают через  $C_{O,A}$ . Определяют константу интегрирования

$$\text{const} = -\frac{C_{O,A}^{1-n}}{1-n}.$$

Подставив ее значение в (2.30), находят:

$$-\frac{C_A^{1-n}}{1-n} + \frac{C_{O,A}^{1-n}}{1-n} = k\tau \quad \text{и} \quad \frac{C_A^{1-n}}{1-n} \left[ \left( \frac{C_{O,A}}{C_A} \right)^{1-n} - 1 \right] = k\tau. \quad (2.31)$$

Уравнением (2.31) можно пользоваться для реакций любого порядка, кроме первого.

Период полураспада реакции  $n$ -го порядка, то есть время, по достижении которого начальные концентрации веществ уменьшаются вдвое:  $C_A = C_{O,A}/2$ , будет:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_{O,A}^{1-n}}{2^{1-n} k(1-n)} (2^{1-n} - 1) = \frac{C_{O,A}^{1-n}}{k(n-1)} (2^{n-1} - 1). \quad (2.32)$$

Соответственно с учетом количества веществ:

$$C_A = \frac{a-x}{V} \quad \text{и} \quad -\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{dx}{V \cdot d\tau};$$

подставив эти равенства в уравнение (2.29), получают

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k'}{V^{n-1}} (a-x)^n.$$

Если реакция протекает в замкнутом объеме  $V$ , то  $\frac{k'}{V^{n-1}}$  является постоянной величиной  $k$  и можно записать:

$$\frac{dx}{d\tau} = k(a-x)^n, \quad \text{откуда} \quad \frac{dx}{(a-x)^n} = k \cdot d\tau.$$

Интегрирование приводит к уравнению

$$-\frac{(a-x)^{1-n}}{1-n} = k\tau + \text{const.}$$

Константу интегрирования находят из начальных условий: при  $\tau=0$   $x=0$

$$\text{const} = -\frac{a^{1-n}}{1-n} \quad \text{и} \quad \frac{a^{1-n} - (a-x)^{1-n}}{1-n} = k\tau.$$

Период полураспада этих реакций

$$\tau_{1/2} = \frac{a^{1-n}}{k \cdot (n-1)} \cdot (2^{n-1} - 1). \quad (2.33)$$

### 2.1.5. Зависимость скорости реакции от температуры

Известное из опыта увеличение скорости реакции, а следовательно, и пропорционально с ней связанной константы скорости, при повышении температуры приближенно передается правилом Вант-Гоффа, справедливым для гомогенных реакций,

$$\frac{k_{T+10^\circ}}{k_T} = 2 \div 4,$$

где  $k_T$  и  $k_{T+10^\circ}$  – константы скорости реакции при температуре  $T$  и  $(T+10^0)$ .

Более точно можно получить зависимость константы скорости от температуры, используя связь константы равновесия с константами скоростей обратимой реакции (2.76) и уравнение изохоры Вант-Гоффа

$$\frac{d \ln k_C}{dT} = \frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

Приняв тепловой эффект реакции  $\Delta U$  равным разности некоторых энергетических величин  $A_1$  и  $A_2$ , характеризующих течение прямой и обратной реакции, находят

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A_1}{RT^2} - \frac{A_2}{RT^2}.$$

Это уравнение можно рассматривать как разность двух аналогичных равенств для прямой реакции  $\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A_1}{RT^2}$  и для обратной реакции

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A_2}{RT^2}.$$

Опускают индексы:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2}. \quad (2.34)$$

Интегрируют (2.34) и получают формулу Аррениуса, предложенную им на основании экспериментальных данных,

$$\ln k = -\frac{A}{RT} + B, \quad (2.35)$$

где  $B$  – константа интегрирования.

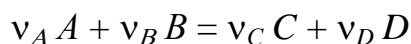
Экспоненциальный характер температурной зависимости константы скорости объясняет значительное увеличение скорости реакции при повышении температуры.

## 2.2. Определение кинетических характеристик химической реакции

### 2.2.1. Определение порядка реакции

Стехиометрическое уравнение реакции, описывающее химический процесс в целом, как правило, не отражает истинный механизм реакции.

Оно является суммарным уравнением отдельных стадий, и не содержит информации о лимитирующей стадии. Поэтому для реакции



кинетическое уравнение реакции

$$\nu = k \cdot C_A^{n_A} C_B^{n_B}$$

содержит концентрации исходных, а не промежуточных веществ, участвующих в самой медленной стадии. Соответственно показатели степени в этом уравнении не равны стехиометрическим коэффициентам, а потому порядок реакции определяется экспериментальным путем.

Существуют различные способы определения порядка реакции. Два из них применимы в том случае, если реагирующие вещества берутся в одинаковых количествах. В первом из этих методов используется зависимость периода полураспада от начального количества вещества, выраженная уравнениями (2.15), (2.28) и (2.33). Для определения порядка реакции проводят два опыта с различными начальными количествами вещества А ( $a_1$  и  $a_2$ ) и находят периоды полураспада ( $\tau'_{1/2}$  и  $\tau''_{1/2}$ ).

Если окажется, что  $\tau'_{1/2}$  и  $\tau''_{1/2}$  одинаковы, т.е. не зависят от начального количества вещества, значит, реакция имеет первый порядок. Если эти времена не равны, для обработки полученных данных используют уравнение (2.33), которое записывают в виде:

$$\tau'_{1/2} / \tau''_{1/2} = (a_1/a_2)^{1-n}$$

Тогда, после логарифмирования, получают

$$n = 1 + \frac{\ln \tau'_{1/2} - \ln \tau''_{1/2}}{\ln a_2 - \ln a_1}. \quad (2.36)$$

Второй из указанных способов основан на построении графика, передающего зависимость концентрации реагирующих веществ от времени (рис.2.4).

$$\nu_1 = - (dC/d\tau)_1 = \operatorname{tg} \alpha_1;$$

$$\nu_2 = - (dC/d\tau)_2 = \operatorname{tg} \alpha_2.$$

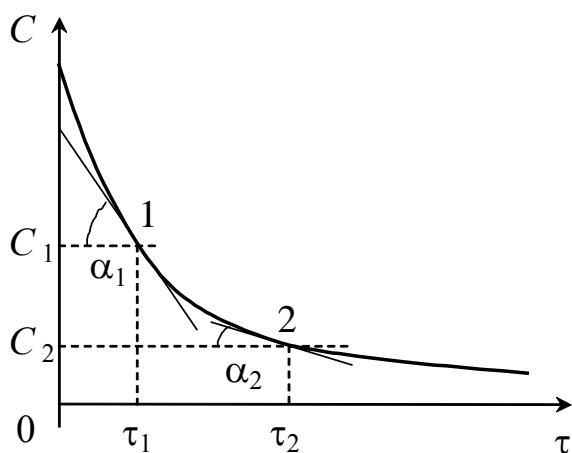


Рис. 2.4. Определение скорости реакции по тангенсу угла наклона касательной к кинетической кривой

В этом способе определяется скорость реакции для двух произвольных моментов времени ( $\tau_1$  и  $\tau_2$ ), которым соответствуют концентрации  $C_1$  и  $C_2$ . Скорость реакции находят как тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой в точках 1 и 2.

Поскольку в этом методе, как и в предыдущем, реагирующие вещества берутся в одинаковых начальных концентрациях ( $C_1 = C_2 = C$ ), то кинетическое уравнение реакции принимает вид:

$$v = k C^n, \quad (2.37)$$

где  $n$  – суммарный порядок реакции ( $n = n_A + n_B$ ).

Для двух точек на рис. 2.4 будем иметь

$$v_1 = k \cdot C_1^n \quad \text{и} \quad v_2 = k \cdot C_2^n.$$

Поделив  $v_1$  на  $v_2$ , получим

$$(v_1/v_2) = (C_1/C_2)^n$$

Логарифмирование последнего соотношения приводит к следующему уравнению для определения порядка реакции:

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_2}{\ln C_1 - \ln C_2}. \quad (2.38)$$

Третий метод определения порядка реакции называется методом избытка реагента, или методом Оствальда. Если один из реагентов, например, вещество В, берется в большом избытке по сравнению с веществом А, то его количество за время протекания реакции практически не меняется ( $C_B = \text{const}$ ). Тогда в кинетическом уравнении реакции (2.3)

эту концентрацию и константу скорости можно объединить в новую постоянную  $k' = k \cdot C_B^{n_B}$  и придти к уравнению

$$v = k' \cdot C_A^{n_A}.$$

После этого порядок реакции может быть найден точно так же, как и в предыдущем методе, по уравнению, аналогичному (2.38):

$$n = \frac{\ln v_1 - \ln v_2}{\ln C_{A,1} - \ln C_{A,2}}. \quad (2.39)$$

Однако, это будет не суммарный порядок, а порядок реакции по веществу  $A$ . Таким же образом, если взять избыток вещества  $A$ , можно определить порядок реакции по веществу  $B$ . Метод Оствальда удобен своей простотой и быстротой (опыт проводится с одной реакционной смесью и вся необходимая информация получается за один опыт), однако необходимость в графическом дифференцировании (определение угла наклона касательной) снижает его точность.

Еще один метод определения порядка реакции (метод начальных концентраций, или метод Вант-Гоффа) основывается на следующих предпосылках. Для исследования готовят несколько реакционных смесей одинакового объема, причем количество одного реагирующего вещества (например  $B$ ), берут одинаковым, а количество другого (вещество  $A$ ) – варьируют.

Определение скорости реакции проводят для начального периода ее протекания, когда концентрации реагентов меняются незначительно и, следовательно, мало отличаются от начальных. Тогда кинетическое уравнение реакции (2.3) принимает вид

$$v_0 = k \cdot C_{A,0}^{n_A} C_{B,0}^{n_B}, \quad (2.40)$$

где  $C_{A,0}$  и  $C_{B,0}$  - начальные концентрации реагентов,  $v_0$  – начальная скорость реакции.

Поскольку вещество  $B$  берется в одинаковых количествах, то  $C_{B,0}^{n_B} = \text{const}$  и тогда  $k \cdot C_{B,0}^{n_B} = k''$ . Таким образом,  $v_0 = k'' \cdot C_{A,0}^{n_A}$ . Определив начальную скорость реакции для различных значений  $C_{A,0}$ , можно найти порядок реакции.

Поскольку для начального периода реакции  $dC \approx \Delta C$ , то

$$v_0 = -\Delta C_A / \Delta \tau = |\Delta C_A| / \Delta \tau.$$

Таким образом,

$$|\Delta C_A| / \Delta \tau = k' C_{A,0}^{n_A}$$

или

$$\ln ( |\Delta C_A| / \Delta \tau ) = \ln(k') + n_A \ln(C_{A,0}). \quad (2.41)$$

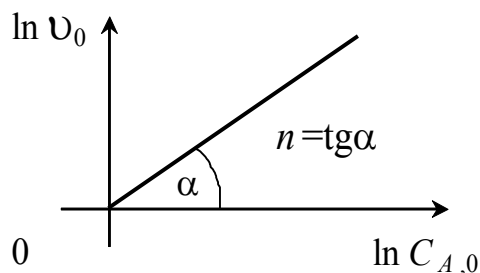


Рис. 2.5. Определение порядка реакции по веществу  $A$  методом Вант-Гоффа

Нетрудно видеть, что в логарифмическом масштабе это дает линейную зависимость (рис. 2.5), наклон которой позволяет определить порядок реакции по веществу  $A$ . Аналогичным образом находят и порядок реакции по веществу  $B$ .

Если приготовить несколько реакционных смесей с равными исходными количествами веществ  $A$  и  $B$  ( $C_{A,0} = C_{B,0} = C_0$ ), то кинетическое уравнение для начального периода реакции (2.41) принимает вид

$$\ln ( |\Delta C_A| / \Delta \tau ) = \ln(k') + n \ln(C_0), \quad (2.42)$$

где  $n = n_A + n_B$  - суммарный порядок реакции (находится по тангенсу наклона прямой из графика, аналогичного рис. 2.5). Таким образом, рассмотренная методика позволяет определить суммарный порядок реакции.



Метод Вант-Гоффа связан с более значительными затратами труда и времени, чем метод Оствальда, однако он обеспечивает более надежное определение порядка реакции.

Наконец, для определения порядка реакции может быть использован еще один метод, получивший название метода подстановки. Исходными данными метода служат экспериментальные данные о количестве прореагировавшего вещества ( $x_1, x_2, x_3, \dots$ ) для различных моментов времени протекания реакции ( $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ ). Обработку данных начинают с предположения о величине порядка реакции. Например, предполагают, что реакция имеет первый порядок.

После этого подставляют опытные данные в уравнение (2.13) и подсчитывают  $k$  для различных значений  $\tau$ . Если эти значения окажутся одинаковыми (в пределах точности эксперимента), высказанное предположение о порядке реакции является справедливым.

Если величины  $k$  оказываются различными, то выдвигают новое предположение о порядке реакции (например, полагают, что реакция имеет второй порядок). Используя соответствующие уравнения, снова подсчитывают  $k$  для различных  $\tau$  и сопоставляют полученные значения.

Поскольку вероятность одновременного столкновения трех молекул крайне мала, то реакции третьего порядка очень редки, а реакции четвертого порядка вообще неизвестны. Следует иметь в виду, что для сложных реакций порядок может выражаться дробным числом или равняться нулю.

### **2.2.2. Определение константы скорости реакции**

Если порядок реакции известен, для определения константы скорости можно использовать кинетическое уравнение реакции. Исходными данными служат результаты экспериментального определения

количества прореагировавшего вещества ( $x_1, x_2, x_3, \dots$ ) для различных моментов времени протекания реакции ( $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ ). Обработка данных заключается в построении зависимости между этими величинами, причем для получения простейшей (линейной) зависимости по оси ординат откладывают (см. главу 2.1):

для реакции нулевого порядка –  $x$ ,

для реакции первого порядка) –  $\ln \frac{a}{a-x}$ ,

для реакции второго порядка –  $\frac{x}{a(a-x)}$ .

Константу скорости определяют по тангенсу угла наклона прямой линии.

Если порядок реакции неизвестен, для определения константы скорости реакции может быть использован метод, который также опирается на результаты экспериментального определения количества прореагировавшего вещества ( $x_1, x_2, x_3, \dots$ ) для различных моментов времени протекания реакции ( $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ ). Обработка данных начинается с выдвижения предположения о порядке реакции. Например, предполагают, что реакция имеет первый порядок.

После этого подставляют опытные данные в уравнение (2.13) и подсчитывают  $k$  для различных значений  $\tau$ . Если эти значения окажутся одинаковыми (в пределах точности эксперимента), высказанное предположение о порядке реакции является справедливым, а численные значения  $k$  отвечают константе скорости реакции.

Если величины  $k$  оказываются различными, выдвигают новое предположение о порядке реакции (например, полагают, что реакция имеет второй порядок). Используя соответствующие уравнения (2.21) или (2.26), снова подсчитывают  $k$  для различных  $\tau$  и сопоставляют полученные значения.

При экспериментальном изучении газовых реакций наиболее удобным параметром, характеризующим количество вещества, является

его давление. В ходе изучения реакции определяют общее (суммарное) давление в системе ( $P_S$ ) в различные моменты времени. При обработке экспериментальных данных необходимо в кинетических уравнениях перейти от количеств веществ к их парциальным давлениям.

Рассмотрим такой переход на примере реакции первого порядка. Для определенности будем вести рассмотрение применительно к газовой реакции разложения хлористого сульфурита



Как известно, интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка имеет вид (2.13)

$$\ln [a/(a-x)] = k \tau.$$

Отношение количеств вещества можно заменить отношением давлений

$$\ln (P_0 / (P_0 - P_t)) = k \tau, \quad (2.44)$$

где  $P_0$  – начальное давление  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $P_t$  – его парциальное давление в момент времени  $\tau$ . Поскольку в ходе опыта измеряется общее давление в системе  $P_S$ , давление  $P_t$  является величиной неизвестной, и его следует связать с величиной начального давления  $P_0$  и общим давлением в системе в данный момент времени  $P_S$ .

Общее давление в системе в любой момент времени

$$P_S = P(\text{SO}_2\text{Cl}_2) + P(\text{SO}_2) + P(\text{Cl}_2). \quad (2.45)$$

Поскольку прореагировавшему количеству  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  соответствует давление  $P_0 - P_t$ , то, с учетом стехиометрии реакции

$$P(\text{SO}_2) = P_0 - P_t,$$

$$P(\text{Cl}_2) = P_0 - P_t.$$

Следовательно,

$$P_S = P_t + P_0 - P_t + P_0 - P_t.$$

Откуда

$$P_t = 2P_0 - P_S.$$

Таким образом, кинетическое уравнение для реакции разложения  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , выраженное через давление, имеет вид

$$\ln [P_0 / (2P_0 - P_S)] = k \tau. \quad (2.46)$$

Наконец, еще один метод определения константы скорости основан на анализе начального участка кинетической кривой. Он использует возможность разложить кинетическое уравнение реакции любого порядка в ряд по степеням времени. Проще всего это можно показать на примере реакции первого порядка (хотя конечный результат вывода будет справедлив для реакции любого порядка).

Интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка (2.14)  $x = a[1 - \exp(-k\tau)]$  можно преобразовать, воспользовавшись разложением экспоненты в ряд:

$$\exp(-k\tau) = 1 - k\tau/1! + (k\tau)^2/2! - (k\tau)^3/3! + \dots$$

Для начального периода величина  $k\tau$  мала, а потому ряд можно оборвать на третьем слагаемом. Раскрыв скобки, получим:

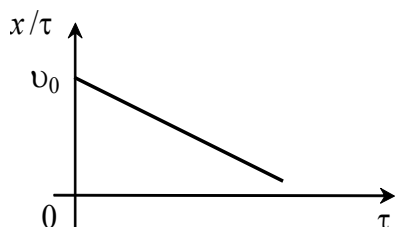
$$x = a[1 - 1 + k\tau - (k\tau)^2/2] \quad \text{или}$$

$$x = m\tau - n\tau^2, \quad (2.47)$$

где  $m = ak$ ,  $n = ak^2/2$ .

Можно показать, что кинетическое уравнение реакции любого порядка можно привести к такому виду, причем коэффициент  $m$  имеет смысл начальной скорости реакции. В самом деле, когда  $\tau \rightarrow 0$

$$(dx/d\tau) = v_0 = m. \quad (2.48)$$



С учетом уравнений (2.47) и (2.48)

можно записать:

$$x/\tau = v_0 - m\tau. \quad (2.49)$$

Рис. 2.6. К определению начальной скорости реакции

Если отложить величину  $x/\tau$  в функции времени, получим линейную зависимость (рис. 2.6). Экстраполяция прямой на ось

ординат дает начальную скорость реакции  $v_0$ . Зная начальную скорость легко определить константу скорости из уравнения:  $v_0 = k a$ .

Достоинство этого метода состоит в том, что в начальный период исследуемая реакция не осложняется побочными взаимодействиями между продуктами и реагентами. Кроме того, значительно сокращаются затраты времени на экспериментальное изучение реакции.

### 2.2.3. Определение энергии активации

Основой для определения энергии активации всегда служит уравнение Аррениуса (2.35). Как будет показано далее, параметр  $A$  этого уравнения, как правило, мало отличается от истинной энергии активации, которую принято обозначать символом  $\Delta E$ . Вследствие этого уравнение (2.35) перепишем в форме

$$\ln k = -\frac{\Delta E}{RT} + B. \quad (2.50)$$

Рассмотрим различные методики нахождения  $\Delta E$ . Из уравнения (2.50) следует, что зависимость константы скорости от температуры, построенная в координатах  $(\ln k - 1/T)$ , дает прямую линию, наклон которой позволяет найти энергию активации исследуемой реакции (рис. 2.7). Отметим, что координаты, содержащие по оси ординат логарифм функции, а по оси абсцисс – обратное значение аргумента, называются аррениусовскими.

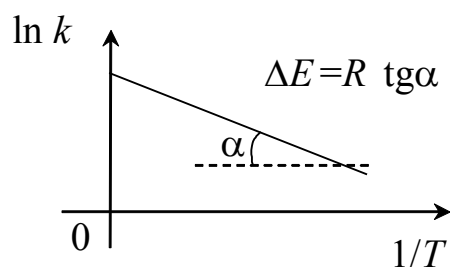


Рис. 2.7. К определению энергии активации химической реакции

Поскольку построение прямой линии требует, по крайней мере, трех точек, этот способ определения энергии активации опирается на данные о константах скорости реакции при трех температурах. Число

экспериментальных точек можно уменьшить до двух, если вести расчет по другой интегральной форме уравнения Аррениуса (которая получается при взятии определенного интеграла от уравнения (2.34) между температурами  $T_1$  и  $T_2$ ):

$$\Delta E = \frac{R \cdot T_1 T_2 \cdot \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right)}{T_2 - T_1}. \quad (2.51)$$

В этом случае, чтобы найти энергию активации, казалось бы, достаточно провести два опыта с исследуемой реакцией при разных температурах. На самом деле число таких опытов оказывается гораздо большим. Действительно, если известен порядок реакции, для нахождения константы скорости при одной температуре требуется, как минимум, три опыта (чтобы найти константу скорости из тангенса прямой, построенной в соответствующих координатах, глава 2.2.2). Таким образом, проведение исследования при двух температурах требует шести опытов с реакционной смесью. Если же порядок реакции не известен, нужны дополнительные опыты по его определению.

Экспериментальную процедуру определения энергии активации можно существенно упростить (сэкономив попутно значительное время), если воспользоваться следующей методикой. Последняя основана на тех же предпосылках, что и определение порядка реакции методом Вант-Гоффа. При изучении скорости реакции в начальный период ее протекания для начальной скорости можно записать уравнение

$$v_0 = k \cdot C_{A,0}^{n_A} C_{B,0}^{n_B}. \quad (2.52)$$

Если определять начальную скорость для двух реакционных смесей одинакового исходного состава (одинаковые начальные концентрации реагентов), то  $v_0 = k \cdot \text{const}$ .

Для начального периода  $v_0$  мало отличается от средней скорости:  $v_0 = \Delta C / \Delta t$ , где  $C$  – концентрация продукта.

Для двух температур  $T_1$  и  $T_2$  :

$$\frac{\Delta C}{\Delta \tau_1} = k_1 \cdot \text{const} \quad (2.53)$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta \tau_2} = k_2 \cdot \text{const.} \quad (2.54)$$

Если в каждом опыте определять время, за которое концентрация продукта меняется на одну и ту же величину ( $\Delta C$  - величина постоянная), то поделив (2.54) на (2.53), получим  $k_2/k_1 = \Delta \tau_1 / \Delta \tau_2$ .

Подставляя последнее соотношение в (2.52), получаем следующее уравнение для расчета энергии активации

$$\Delta E = \frac{R \cdot T_1 T_2 \cdot \ln \left( \frac{\Delta \tau_1}{\Delta \tau_2} \right)}{T_2 - T_1} \quad (2.55)$$

Таким образом, рассмотренная методика позволяет определить энергию активации всего из двух опытов, проведенных при двух различных температурах.

Энергия активации, которую находят с помощью уравнения Аррениуса, называется эмпирической, или кажущейся энергией активации. Это связано с тем, что она находится из опыта и не совпадает с истинной энергией активации. Если константа скорости установлена для широкого интервала температур, то у некоторых реакций зависимость, построенная в координатах  $\ln k - 1/T$ , оказывается нелинейной. Она хорошо спрямляется в небольших интервалах температур, но в разных интервалах будет давать различные численные значения энергии активации.

Как правило, различие в этих значениях не велико, тем не менее оно указывает на слабую зависимость эмпирической (кажущейся) энергии активации от температуры, в то время как истинная энергия активации есть величина постоянная.

Численные значения энергии активации химических реакций обычно лежат в интервале от нескольких десятков до нескольких сотен кДж/моль.

## 2.3. Теоретические представления о механизме химических реакций

### 2.3.1. Теория активных соударений

Как известно, скорость реакции определяется числом столкновений активных частиц или активных соударений в единицу времени. Отношение числа активных соударений к общему числу столкновений представляет собой константу скорости химической реакции. Определив константу скорости, тем самым находят и скорость реакции при заданных концентрациях исходных веществ (2.3).

Приводится реакция второго порядка  $A + B = D$ , скорость которой определяется числом активных столкновений частиц вещества  $A$  и вещества  $B$  в единицу времени

$$v = Z_J = k \cdot C_A C_B. \quad (2.56)$$

Для расчета числа активных соударений необходимо вычислить общее число столкновений  $Z$  частиц  $A$  и  $B$  в единицу времени.

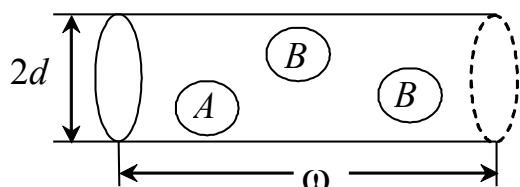


Рис. 2.8. К расчету числа соударений частиц  $A$  и  $B$

Допускают, что диаметр частиц  $A$  и  $B$  одинаков и равен  $d$ . Предполагают, что движение частиц  $A$  в среде, заполненной частицами  $B$  (рис. 2.8), происходит по тоннелю, поперечное сечение которого

выбирают таким, чтобы все частицы, находящиеся в нем, при движении столкнулись. Для этого диаметр тоннеля не должен превышать удвоенного диаметра частиц.

Если одна частица  $A$  перемещается со скоростью  $\omega$  в среде неподвижных частиц  $B$ , то число столкновений в единицу времени в тоннеле длиной  $\omega$  определится так:

$$Z_1 = \pi d^2 \omega \cdot C_B,$$



где  $C_B$  – число частиц вещества  $B$  в единице объема или их концентрация;  $\pi d^2$  – площадь поперечного сечения тоннеля.

При увеличении количества частиц вещества  $A$  до величины  $C_A$  (число частиц  $A$  в единице объема) возрастет и число столкновений с частицами  $B$  до значения

$$Z = \pi d^2 \omega \cdot C_A C_B.$$

Если учесть перемещение частиц  $B$  со скоростью, приближенно равной скорости частиц  $A$ , то следует перейти от абсолютной скорости  $\omega$  к относительной  $\varpi$

$$Z = \pi d^2 \varpi \cdot C_A C_B.$$

Средняя статистическая величина относительной скорости

$$\varpi = \sqrt{2}\omega.$$

Общее число столкновений в таком случае

$$Z = \pi d^2 \sqrt{2}\omega \cdot C_A C_B. \quad (2.57)$$

Число активных соударений определяется количеством активных частиц  $C_{A,J}$  вещества  $A$  и  $C_{B,J}$  вещества  $B$

$$Z_J = \pi d^2 \sqrt{2}\omega \cdot C_{A,J} C_{B,J}. \quad (2.58)$$

Число частиц в единице объема  $C_J$ , обладающих энергией, равной и большей какого-то значения  $J$ , связано с общим числом частиц  $C$  законом распределения Максвелла – Больцмана

$$C_J = C \cdot e^{-\frac{J}{RT}},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для частиц вещества  $A$  и вещества  $B$  соответственно получают:

$$C_{A,J} = C_A \cdot e^{-\frac{J_A}{RT}} \quad \text{и} \quad C_{B,J} = C_B \cdot e^{-\frac{J_B}{RT}} \quad (2.59)$$

Число активных соударений из равенств (2.58) и (2.59) будет

$$Z_J = \pi d^2 \sqrt{2}\omega \cdot C_A C_B \cdot e^{-\frac{J_A + J_B}{RT}}. \quad (2.60)$$

Сумма энергии  $J_A$  и энергии  $J_B$ , отнесенная к молю вещества, является характерной для данной реакции, в которой участвуют вещества  $A$  и  $B$ . Эту сумму обозначают через  $\Delta E$  и называют ее энергией активации. К образованию продукта реакции, следовательно, приводят столкновения только тех частиц, суммарный избыток энергии которых превышает энергию активации.

Используя уравнения (2.57) и (2.60) получают

$$Z_J = Z \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (2.61)$$

Из соотношений (2.56) и (2.61) выводят константу скорости

$$k = \frac{Z_J}{C_A C_B} = \frac{Z}{C_A C_B} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (2.62)$$

и логарифмируют это выражение

$$\ln k = -\frac{\Delta E}{RT} + \ln \frac{Z}{C_A C_B}. \quad (2.63)$$

Сравнение равенства (2.63) с уравнением Аррениуса (2.35) показывает, что  $A = \Delta E$  и  $B = \ln \frac{Z}{C_A C_B}$ .

Уравнение (2.62) обычно записывают в виде

$$k = Z_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (2.64)$$

где  $Z_0$  – общее число соударений для единичных концентраций.

Энергия активации в уравнении (2.64) именуется истинной энергией активации. Для того, чтобы сравнить энергию активацию  $A$ , которую получают из уравнения Аррениуса, с истинной энергией активации  $\Delta E$ , нужно продифференцировать по температуре уравнение (2.64). При этом следует учесть, что в общее число соударений  $Z$  входит средняя энергия

движения молекул  $W = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ . Представим величину  $Z_0$  в виде:

$$Z_0 = D\sqrt{T} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}},$$

где

$$D = \pi d^2 \sqrt{\frac{6RT}{M}}.$$

Прологарифмируем уравнение (2.64)  $\ln k = \ln D + \frac{1}{2} \ln T - \frac{\Delta E}{RT}$  и

возьмем производную по температуре:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta E}{RT^2}.$$

Отсюда

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta E + \frac{1}{2} RT}{RT^2}$$

Сравнивая с уравнением Аррениуса  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2}$ , замечаем, что

$$A = \Delta E + \frac{1}{2} RT. \quad (2.65)$$

Поскольку энергия активации составляет десятки или сотни кДж/моль, а величина  $(RT/2)$  мала (при  $T=1000$  К она составляет примерно 4 кДж/моль), в большинстве случаев можно считать, что энергия активации, установленная с помощью уравнения Аррениуса мало отличается от истинной энергии активации.

Согласно данным практики константа скорости, вычисленная по (2.62), оказывается больше, чем экспериментальная величина, поэтому в уравнения (2.61) и (2.62) вводится стерический фактор  $P$ :

$$Z_J = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad \text{и} \quad k = \frac{P \cdot Z}{C_A C_B} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}. \quad (2.66)$$

Стерический фактор учитывает то обстоятельство, что энергетика процесса соударения молекул (суммарный избыток энергии сталкивающихся молекул должен превышать энергию активации)

является условием необходимым, но не достаточным для образования новых химических связей. Помимо избытка энергии, сталкивающиеся молекулы в момент соударения должны иметь определенную пространственную ориентацию. Вероятность благоприятной ориентации как раз и характеризуется величиной стерического фактора.

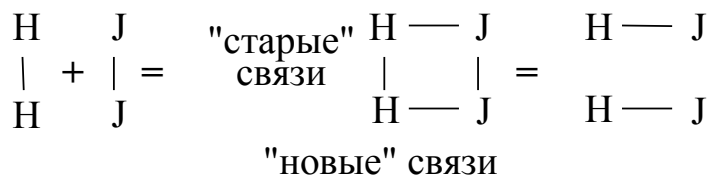
Величина фактора  $P$  зависит от сложности строения частиц реагирующих веществ. Для реакций, в которых частицы представлены атомами, величина стерического фактора равна единице. Чем сложнее молекулы реагирующих веществ (чем больше атомов входит в состав молекулы), тем больше величина  $P$  отличается от единицы, достигая значений  $10^{-5} \dots 10^{-7}$ .

### **2.3.2. Теория переходного состояния (активированного комплекса)**

Теория соударений получила дальнейшее развитие в теории переходного состояния, созданной трудами Г. Эйринга, М. Поляны и М.Эванса (1935 г.).

При взаимодействии вступающих в реакцию веществ, например, молекулярного йода и водорода, должна произойти перестройка связей между атомами реагирующих веществ: связь между атомами в молекуле водорода и между атомами в молекуле йода должна быть разрушена и заменена новыми связями между атомами водорода и йода в молекуле йодистого водорода. Однако эта перестройка происходит не мгновенно и не является следствием лишь прямого столкновения реагирующих молекул, как того требует теория соударений. При сближении реагирующих молекул водорода и йода и достижении ими некоторого, весьма малого расстояния образуется промежуточное, переходное состояние или активированный комплекс, в котором «старые» связи между атомами еще не разрушены полностью, но и «новые» связи не настолько

велики, чтобы образовался йодистый водород. Если же силы, приведшие к возникновению активированного комплекса, будут достаточными, реакция завершится образованием молекул йодистого водорода. Схематически эту реакцию с участием переходного состояния можно представить так:



Более подробно рассматривают образование переходного состояния для реакции  $A + BC = AB + C$ , протекание которой происходит за счет увеличения расстояния между атомами  $B$  и  $C$  и уменьшения расстояния между атомами  $A$  и  $B$ , расположенными на одной прямой.

Одновременно изменяется энергия системы  $U$ . Эти изменения могут быть представлены трехмерной диаграммой, на двух координатных осях которой наносят расстояния между атомами, а перпендикулярно к ним – энергию  $U$ . Пространственную диаграмму можно заменить плоской, если на этой плоскости нанести линии равной энергии. Такое построение известно в виде горизонталей на географических картах (рис. 2.9). До начала реакции вещества  $A$  и  $BC$  находятся в состоянии  $I$ , где расстояние между атомами  $B$  и  $C$  минимальное, соответствующее молекуле  $BC$ . Взаимодействие между  $A$  и  $BC$  сопровождается увеличением расстояния между атомами  $B$  и  $C$  и сближением атомов  $A$  и  $B$ . Этот процесс изображается пунктирной линией со стрелками, которая носит название «пути» реакции. Перевальная точка  $P$  соответствует образованию переходного состояния. «Путь» реакции от

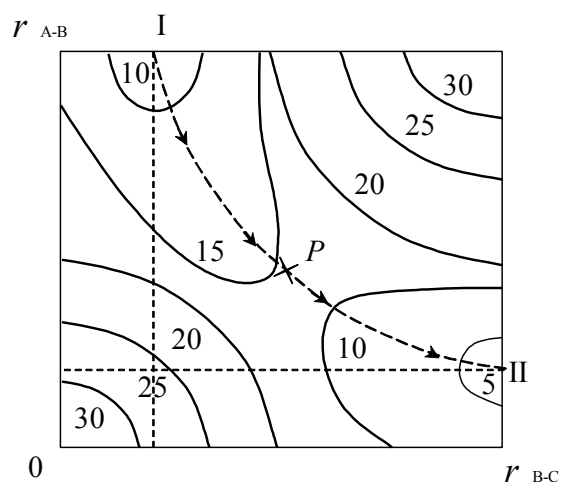


Рис. 2.9. Энергетическая «карта» при взаимодействии атома с двухатомной молекулой

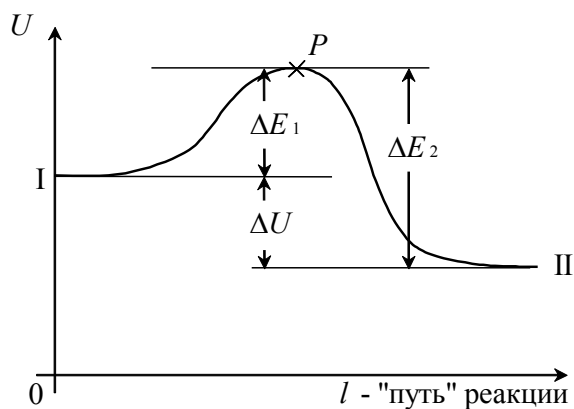


Рис. 2.10. Энергетический профиль «пути» реакции.  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  – энергии активации прямой и обратной реакции;  $\Delta U$  – тепловой эффект реакции

исходного состояния  $I$  до точки  $P$  энергетически наиболее выгодный. Вертикальный профиль «пути» реакции  $I - P - II$  можно развернуть в плоскость (рис. 2.10). Когда переходное состояние скатывается с перевала  $P$  в состояние  $II$ , происходит превращение его в продукты реакции.

Теория переходного состояния основана на двух принципах. Во-первых, полагают, что активированный комплекс находится в равновесии с веществами, вступающими в реакцию  $A+B=R$ . Это позволяет записать константу равновесия для реакции образования активированного комплекса

$$K_C^* = \frac{C_R^*}{C_A C_B}, \quad (2.67)$$

где  $C_R^*$  – концентрация активированного комплекса, измеряемая количеством частиц на единицу длины вдоль «пути» реакции.

Концентрацию  $C_R^*$  можно определить, если известны концентрации вступающих в реакцию веществ и есть возможность вычислить константу равновесия. При постоянстве температуры и объема константа равновесия  $K_C$  связана со стандартным изменением энергии Гельмгольца уравнением изотермы химической реакции:

$$-RT \cdot \ln K_C^* = \Delta F^*; \quad \Delta F^* = \Delta U^* - T\Delta S^*; \\ RT \ln K_C^* = -\Delta U^* + T\Delta S^*, \quad \text{откуда} \\ K_C^* = e^{\frac{\Delta F^*}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{\frac{\Delta U^*}{RT}} \quad \text{и} \quad C_R^* = e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{\frac{\Delta U^*}{RT}} \cdot C_A C_B. \quad (2.68)$$

Здесь  $\Delta U^*$  – тепловой эффект реакции образования активированного комплекса или теплота активации, а  $\Delta S^*$  – изменение энтропии в процессе образования активированного комплекса.

Можно ожидать, что если активированный комплекс имеет простое строение, то  $\Delta S^*$  мало отличается от изменения энтропии, связанного с переходом исходных веществ в продукты реакции.

Во-вторых, с помощью статистической термодинамики показано, что скорость распада активированного комплекса (скорость перехода его в продукты реакции)  $R=C+D$  является лимитирующей стадией и не зависит от природы реагирующих веществ:

$$v = \frac{kT}{h} C_R^*, \quad (2.69)$$

где  $k$  и  $h$  – постоянные Больцмана и Планка.

В более общем случае, в уравнение (2.69) следует ввести трансмиссионный коэффициент  $\chi$ , величина которого (в пределах от 1 до 0,1) характеризует вероятность превращения активированного комплекса в продукты реакции.

На основании соотношений (2.68) и (2.69) записывают скорость реакции в окончательном виде

$$v = \chi \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta U^*}{RT}} \cdot C_A C_B. \quad (2.70)$$

Сравнивая уравнение (2.70) с кинетическим уравнением  $v = k \cdot C_A C_B$  суммарной реакции  $A + B = C + D$ , находят константу скорости

$$k = \chi \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta U^*}{RT}}. \quad (2.71)$$

Как видно, зависимость константы скорости от температуры для данной реакции передается последним множителем, содержащем тепловой эффект реакции образования активированного комплекса. По существу

речь идет о той же энергетической величине, которая по другим представлениям рассматривалась как энергия активации.

Установим связь между теплотой активации  $\Delta U^*$  и энергией активации. С этой целью запишем уравнение (2.71) в более компактной форме:

$$k = \chi \frac{kT}{h} K_C^*$$

или, объединяя постоянные величины в одну,

$$k = k'T \cdot K_C^*.$$

Логарифмируем последнее уравнение  $\ln k = \ln k' + \ln T + \ln K_C^*$  и дифференцируем его по температуре

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K_C^*}{dT}.$$

В соответствии с уравнением изохоры Вант-Гоффа  $\frac{d \ln K_C^*}{dT} = \frac{\Delta U^*}{RT^2}$ .

Следовательно,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta U^* + RT}{RT^2}. \quad (2.72)$$

Сравнивая соотношение (2.72) с уравнением Аррениуса  $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A}{RT^2}$ ,

получаем

$$A = \Delta U^* + RT. \quad (2.73)$$

Из уравнения (2.65)  $A = \Delta E + \frac{1}{2} RT$ . Таким образом,

$$\Delta U^* = \Delta E - \frac{1}{2} RT. \quad (2.74)$$

Как было показано ранее, величина  $\frac{1}{2} RT$  обычно мала по сравнению с  $\Delta E$ . Поэтому можно считать, что теплота активации практически не отличается от истинной энергии активации химической реакции.



Теория переходного состояния или активированного комплекса позволяет более точно подойти к определению стерического фактора  $P$ , поскольку из уравнений (2.66) и (2.71) следует, что

$$\frac{PZ}{C_A C_B} = \chi \frac{kT}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}}.$$

Если строение активированного комплекса известно, то величина  $\Delta S^*$  может быть вычислена статистическими методами. При  $\Delta S^* \approx 0$  величина стерического фактора оказывается равной единице. Если  $\Delta S^* \ll 0$ , то

энтропийный множитель  $e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \ll 1$  и стерический фактор  $P \ll 1$ .

#### 2.4. Кинетика сложных реакций

Реакции, состоящие из двух или большего числа простых реакций, связанных между собой, называются сложными. К ним относятся гомогенные реакции, протекающие одновременно:

- а) в двух противоположных направлениях – обратимые реакции;
- б) между исходными веществами в нескольких направлениях – параллельные реакции;
- в) через несколько промежуточных стадий в одном направлении – последовательные реакции.

В основе анализа кинетики сложных реакций лежит принцип независимости: если в изучаемой системе протекает несколько реакций, то каждая из них осуществляется самостоятельно и к ней применимы уравнения, справедливые для простых реакций. Кинетическое уравнение сложной реакции является результатом учета кинетических уравнений составляющих ее простых реакций.

Сложные реакции могут включать стадии, имеющие не только химическую, но и физическую природу (гетерогенные, фотохимические

реакции). К сложным реакциям относятся и реакции в растворах, где процесс химического взаимодействия может осложняться распадом молекул на ионы и взаимодействием между молекулами (ионами) реагентов и молекулами растворителя.

### 2.4.1. Обратимые реакции

Рассмотрим обратимую реакцию первого порядка  $A \rightleftharpoons B$ , которая состоит из двух простых: 1)  $A \rightarrow B$  и 2)  $B \rightarrow A$ .

Скорость прямой реакции, протекающей слева направо, определяется уменьшением концентрации вступающего в реакцию вещества со временем и равняется произведению константы скорости прямой реакции  $k_1$  на концентрацию исходного вещества  $A$ :

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

Скорость реакции, протекающей в обратном направлении, определяется увеличением концентрации исходного вещества и равняется произведению константы скорости обратной реакции  $k_2$  на концентрацию вещества  $B$ :

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

Суммарное изменение концентрации вещества или разность скоростей прямой и обратной реакций представляет собой общую скорость обратимой реакции в соответствии с принципом независимости ее хода

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B. \quad (2.75)$$

В состоянии равновесия скорость реакции в прямом и обратном направлении одинакова  $k_1 C_A' = k_2 C_B'$ , следовательно,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B'}{C_A'}.$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций равно отношению равновесных концентраций, то есть константе равновесия обратимой реакции

$$\frac{k_1}{k_2} = K_C. \quad (2.76)$$

Обозначают через  $a$  и  $b$  начальные количества веществ  $A$  и  $B$ , через  $x$  – количество прореагировавшего за время  $\tau$  вещества  $A$ . К моменту времени  $\tau$  останется  $(a - x)$  молей исходного вещества, а количество продукта реакции достигнет значения  $(b + x)$  молей. Поделив количества веществ на объем  $V$ , находят их концентрации:

$$C_A = \frac{a - x}{V}; \quad C_B = \frac{b + x}{V}, \text{ откуда: } -\frac{dC_A}{d\tau} = \frac{dx}{V \cdot d\tau}.$$

Эти соотношения подставляют в уравнение (2.75) и получают

$$\frac{dx}{V \cdot d\tau} = k_1 \frac{a - x}{V} - k_2 \frac{b + x}{V}.$$

Левую и правую часть равенства умножают на объем  $V$  и записывают:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x) - k_2(b + x); \quad \frac{dx}{d\tau} = (k_1 a - k_2 b) - (k_1 + k_2)x.$$

Затем делят и умножают правую часть этого уравнения на  $(k_1 + k_2)$  и обозначают отношение постоянных величин  $\frac{k_1 a - k_2 b}{(k_1 + k_2)}$  через  $L$ , постоянную, не зависящую от времени. Тогда

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

Далее разделяют переменные по обе стороны знака равенства

$$\frac{dx}{L - x} = (k_1 + k_2) \cdot d\tau$$

и интегрируют:  $-\ln(L - x) = (k_1 + k_2)\tau + \text{const}$

Константу интегрирования находят из начальных условий: при  $\tau=0$ ,  $x=0$ , откуда  $\text{const} = -\ln L$ .

В итоге получают уравнение

$$\ln \frac{L}{L-x} = (k_1 + k_2) \cdot \tau, \quad (2.77)$$

в котором количество вещества  $x$ , участвующего в обратимой реакции, зависит от времени течения реакции. По экспериментальным данным  $x$ , как функции времени, можно найти сумму констант скоростей прямой и обратной реакции. С помощью равенства (2.76), при наличии данных о величине константы равновесия, определяют и каждую из констант скоростей в отдельности. В этом случае постоянную  $L$  удобнее выразить также через константу равновесия

$$L = \frac{K_C a - b}{K_C + 1}.$$

Постоянная  $L$  имеет простой физический смысл. Если рассмотреть равновесное состояние реакции, то  $x = x_{\text{равн}} = \text{const}$ ,  $\frac{dx}{d\tau} = 0$  и, следовательно,  $L = x_{\text{равн}}$ .

Таким образом, постоянная  $L$  имеет смысл количества вещества, прореагировавшего к моменту установления равновесного состояния. С этого момента количество прореагировавшего вещества  $x$  остается постоянным.

#### 2.4.2. Параллельные реакции

Рассмотрим параллельную реакцию первого порядка  $A \begin{array}{l} \longrightarrow B \\ \searrow C \end{array}$

состоящую из двух простых: 1)  $A \rightarrow B$  и 2)  $A \rightarrow C$ .

Скорость каждой из этих реакций передается равенствами

$$v_1 = k_1 C_A \quad \text{и} \quad v_2 = k_2 C_A,$$

где  $k_1$  – константа скорости первой реакции и  $k_2$  – константа скорости второй реакции.

Обозначают через  $x_1$  и  $x_2$  количество вещества  $A$ , прореагировавшее за время  $\tau$  соответственно по первой и второй реакции. Общее количество вещества  $A$ , прореагировавшего к моменту времени  $\tau$ , равно суммарной убыли этого вещества в результате протекания обеих реакций:  $x = x_1 + x_2$ .

Если начальное количество исходного вещества обозначить через  $a$  молей, то к моменту времени  $\tau$  его останется  $(a - x)$  молей, тогда концентрация

$$C_A = \frac{a - x}{V}.$$

Определяют скорости отдельных реакций:

$$v_1 = \frac{dx_1}{d\tau} = k_1(a - x) \quad \text{и} \quad v_2 = \frac{dx_2}{d\tau} = k_2(a - x). \quad (2.78)$$

Общая скорость параллельных реакций  $\frac{dx}{d\tau}$  равна сумме скоростей отдельных стадий:

$$\begin{aligned} dx &= dx_1 + dx_2 & \text{и} & & \frac{dx}{d\tau} &= \frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau}; \\ \frac{dx}{d\tau} &= k_1(a - x) + k_2(a - x); & & & \frac{dx}{d\tau} &= (k_1 + k_2) \cdot (a - x). \end{aligned} \quad (2.79)$$

Разделив переменные уравнения (2.79), получают

$$\frac{dx}{a - x} = (k_1 + k_2) \cdot d\tau,$$

откуда в результате интегрирования

$$-\ln(a - x) = (k_1 + k_2)\tau + \text{const}.$$

Константу интегрирования находят из начальных условий: при  $\tau=0$ ,  $x=0$ , и  $\text{const} = -\ln a$ .

Определяют интегральное уравнение скорости параллельных реакций

$$\ln \frac{a}{a-x} = (k_1 + k_2)\tau. \quad (2.80)$$

Соотношение между константами скоростей вытекает из отношения скоростей отдельных реакций (2.78):

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2}.$$

После интегрирования этого уравнения в пределах соответственно от 0 до  $x_1$  и от 0 до  $x_2$  имеют

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (2.81)$$

что справедливо для любого момента времени.

Сочетание полученного равенства с уравнением (2.80) дает возможность по экспериментальным данным  $x_1$  и  $x_2$  найти значение констант скоростей обеих реакций.

### 2.4.3. Последовательные (стадийные) реакции

Простейшим типом последовательных реакций является реакция первого порядка  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , состоящая из двух стадий – реакций с соответствующими константами скоростей  $k_1$  и  $k_2$  и в общем случае  $k_1 \neq k_2$ .

Расчет ведут применительно к случаю, когда начальные количества исходного вещества  $A$  равно  $a$ , промежуточного вещества  $B$  и продукта реакции  $C$  равны нулю. Обозначают через  $x$  количество исходного вещества  $A$ , прореагировавшего за время  $\tau$ . Одновременно  $x$  будет и количеством образовавшегося промежуточного вещества  $B$ . Количество вещества  $C$  к моменту времени  $\tau$  обозначают через  $y$ , которое представляет собой и количество промежуточного вещества  $B$ , прореагировавшего за время  $\tau$ . Тогда к моменту времени  $\tau$  количество промежуточного вещества  $B$  будет равно  $(x - y)$ .

Скорость первой реакции превращения исходного вещества ( $A \rightarrow B$ ):

$$v_1 = \frac{dx}{d\tau} = k_1(a - x),$$

откуда после интегрирования

$$\ln \frac{a}{a-x} = k\tau; \quad x = a \cdot \left(1 - e^{-k\tau}\right).$$

Скорость второй реакции образования продукта реакции ( $B \rightarrow C$ ):

$$v_2 = \frac{dy}{d\tau} = k_2(x - y) \quad . \quad (2.82)$$

Подставляя в уравнение (2.82) значение  $x$ , получают

$$\frac{dy}{d\tau} + k_2 y = k_2 a \cdot \left(1 - e^{-k_1 \tau}\right)$$

и

$$dy + k_2 y \cdot d\tau = k_2 a \cdot \left(1 - e^{-k_1 \tau}\right) \cdot d\tau.$$

Умножают последнее равенство на  $e^{k_2 \tau}$ , тогда

$$e^{k_2 \tau} dy + e^{k_2 \tau} k_2 y \cdot d\tau = k_2 a \cdot e^{k_2 \tau} \left(1 - e^{-k_1 \tau}\right) \cdot d\tau.$$

Так как левая часть уравнения равна  $d\left(e^{k_2 \tau} y\right)$ , следовательно,

$$d\left(e^{k_2 \tau} y\right) = k_2 a \cdot e^{k_2 \tau} \cdot d\tau - k_2 a \cdot e^{(k_2 - k_1)\tau} \cdot d\tau.$$

После интегрирования

$$e^{k_2 \tau} y = a e^{k_2 \tau} - \frac{k_2 a}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)\tau} + \text{const}$$

или

$$y = a - \frac{k_2 a}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + \text{const} \cdot e^{-k_2 \tau}.$$

При  $\tau=0, y=0$  и константа интегрирования

$$\text{const} = \frac{k_2 a}{k_2 - k_1} - a = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1}.$$

В итоге определяют количество продукта реакции  $C$

$$y = a \cdot \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 \tau} \right). \quad (2.83)$$

Используя уравнение (2.14), можно найти количество промежуточного вещества  $B$ , получившегося к моменту времени  $\tau$ ,

$$x - y = \frac{k_1 a}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) . \quad (2.84)$$

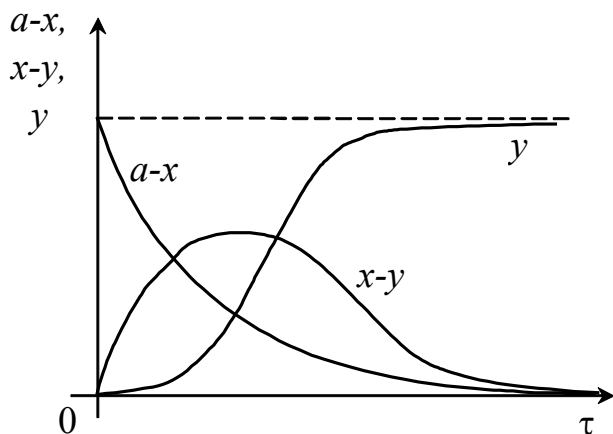


Рис. 2.11. Изменение количества реагирующих веществ со временем для последовательной реакции первого порядка

что вначале количество промежуточного вещества мало, поэтому мала и скорость его разложения, а к концу реакции при малом количестве исходного вещества мала и скорость образования промежуточного вещества.

Максимальное количество промежуточного вещества зависит от соотношения констант скоростей и начального количества исходного вещества. При  $k_2 \gg k_1$  максимальное количество промежуточного вещества близко к нулю и оно тем больше, чем больше  $k_1$  по сравнению с  $k_2$ .

Изменения со временем количеств исходного вещества  $A$ , промежуточного вещества  $B$  и продукта реакции  $C$ , рассчитанные по уравнениям (2.13), (2.83), (2.84), представлены на рис. 2.11.

Как видно, количество промежуточного вещества сначала возрастает, достигает максимального значения и затем убывает. Это объясняется тем,



#### 2.4.4. Реакции в растворах

При анализе кинетики реакций в растворах следует учитывать две особенности, отличающие их от гомогенных реакций, протекающих в газовой фазе:

- а) наличие взаимодействия между молекулами растворителя и молекулами растворенных веществ;
- б) отклонение растворов электролитов от идеального поведения.

Для вывода кинетического уравнения реакции, протекающей в растворе, воспользуемся уравнением для скорости, которое дает теория активированного комплекса (2.70):

$$v = \frac{k \cdot T}{h} C^*, \quad (2.85)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $h$  – постоянная Планка.

Запишем уравнение реакции



Будем считать, что частица  $A$  – это ион, имеющий заряд  $z_A$ , а частица  $B$  – ион с зарядом  $z_B$ ,  $(AB)^*$  – активированный комплекс, образованный этими частицами.

Концентрацию активированного комплекса  $C^*$  найдем из константы равновесия реакции (2.86). Учитывая возможность отклонения раствора от идеального поведения, следует исходить из константы равновесия, выраженной через активности

$$K_a = \frac{a^*}{a_A a_B} = \frac{C^*}{C_A C_B} \cdot \frac{\gamma^*}{\gamma_A \gamma_B}.$$

Отсюда

$$C^* = K_a C_A C_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*}.$$

Подставляя в (2.85), получим

$$v = \frac{k \cdot T}{h} K_a C_A C_B \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*}. \quad (2.87)$$

Сравнивая с формально-кинетическим уравнением бимолекулярной реакции  $v = k C_A C_B$ , получаем следующее уравнение для константы скорости реакции, протекающей в растворе

$$k = \frac{k \cdot T}{h} K_a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*} = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^*}, \quad (2.88)$$

которое в литературе именуется уравнением Бренстеда-Бьеррума.

В этом уравнении константа  $k_0$  имеет смысл константы скорости при единичных коэффициентах активности ионов, т.е. при бесконечном разбавлении раствора (коэффициент активности  $\gamma$  равен единице).

Свяжем величину коэффициента активности с концентрацией раствора. С этой целью воспользуемся предельным законом Дебая для коэффициента активности:

$$\lg \gamma_i = \alpha z_i^2 \sqrt{\Gamma}, \quad (2.89)$$

где  $\alpha$  – константа, зависящая от температуры и диэлектрической проницаемости среды,  $\Gamma$  – ионная сила раствора. Как известно, последняя определяется зарядом ионов электролита и концентрацией раствора:

$$\Gamma = 0,5 \cdot \sum (c_i z_i^2).$$

Для водных растворов (при  $T = 298$  К)  $\alpha = 0,5$ . Поэтому уравнение (2.89) принимает вид

$$\lg \gamma_i = 0,5 \cdot z_i^2 \sqrt{\Gamma}. \quad (2.90)$$

Прологарифмируем уравнение Бренстеда-Бьеррума (2.88):

$$\lg k = \lg k_0 + \lg \gamma_A + \lg \gamma_B - \lg \gamma^*$$

и подставим вместо  $\lg \gamma$  его значение согласно (2.90). Также учтем, что активированный комплекс имеет заряд  $z^* = z_A + z_B$ . Тогда получим:

$$\lg k = \lg k_0 - 0,5 z_A^2 \sqrt{\Gamma} - 0,5 z_B^2 \sqrt{\Gamma} + 0,5 (z_A + z_B)^2 \sqrt{\Gamma}.$$

Раскрыв квадрат суммы и приведя подобные члены, будем иметь

$$\lg k = \lg k_0 + z_A z_B \sqrt{\Gamma}. \quad (2.91)$$

Полученное уравнение позволяет сделать два вывода:

- а) скорость реакции зависит от ионной силы раствора;
- б) характер указанной зависимости определяется знаком зарядов ионов.

Для одноименных зарядов ионов увеличение ионной силы раствора приводит к увеличению скорости реакции, а для разноименных зарядов – к уменьшению скорости. Графическая иллюстрация этого приводится на рис. 2.12.

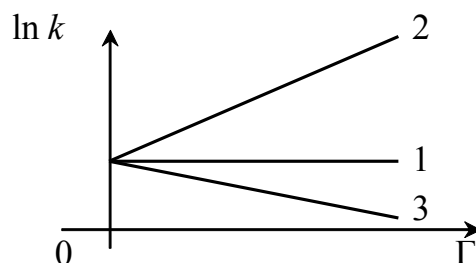
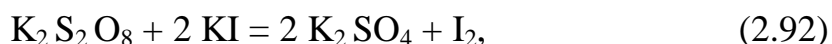


Рис. 2.12. Влияние ионной силы на скорость реакции в растворе:

- 1 – нейтральные молекулы,
- 2 – одноименные заряды ионов,
- 3 – разноименные заряды ионов

Влияние ионной силы на скорость реакции, протекающей в растворе, получило наименование «первичного солевого эффекта». Этот эффект ускоряет реакцию между одноименно заряженными ионами и замедляет реакцию между разноименно заряженными ионами. Он проявляется только в реакциях между заряженными частицами. Например, для реакции



в которой участвуют отрицательно заряженные ионы персульфата и йода, увеличение ионной силы будет приводить к возрастанию скорости реакции. Отметим, что увеличение ионной силы создается за счет добавок веществ, не участвующих в реакции (для вышеуказанной реакции таким веществом может быть хлорид натрия).

В ходе реакции между ионами в водном растворе происходит перестройка их гидратных оболочек, которые образуются за счет электростатического взаимодействия между ионами и диполями воды. Такое взаимодействие зависит от диэлектрической проницаемости среды, а, следовательно, будет оказывать воздействие на скорость реакции.

Зависимость константы скорости от диэлектрической проницаемости среды ( $\epsilon$ ) описывается уравнением, похожим на уравнение Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{d\epsilon} = \theta \cdot \frac{z_A z_B}{\epsilon^2}, \quad (2.93)$$

где  $\theta$  – некоторая константа.

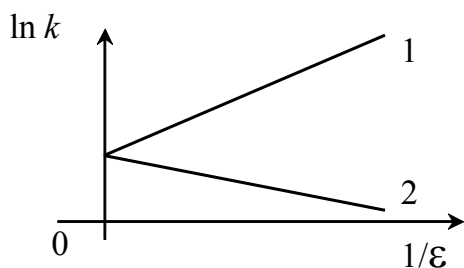


Рис. 2.13. Влияние диэлектрической проницаемости среды на скорость реакции в растворе

Из уравнения (2.93) видно, что для одноименно заряженных ионов производная  $d \ln k / d\epsilon > 0$ , т.е. константа скорости изменяется одинаково с изменением  $\epsilon$  (прямая 1 на рис. 2.13). Для разноименно заряженных ионов  $d \ln k / d\epsilon < 0$ , т.е. константа скорости меняется противоположно изменению  $\epsilon$  (прямая 2 на рис. 2.13).

Так, для вышеупомянутой реакции йодида с персульфатом (2.92) добавление к водному раствору ацетона снижает диэлектрическую проницаемость среды и снижает скорость взаимодействия (реакция между одноименными ионами).

#### 2.4.5. Фотохимические реакции.

Реакции называются фотохимическими, если протекают под действием света, падающего на реагенты. Окружающий нас мир является сравнительно стабильным благодаря тому, что большинство веществ устойчиво к воздействию видимого света – его энергии недостаточно, чтобы заставить вещества реагировать друг с другом.

Однако число реакций, протекающих при световом воздействии, резко увеличивается, если длину волны излучения сместить в ультрафиолетовую часть спектра. Химическое действие света проявляется

именно в ультрафиолетовой части спектра в диапазоне длин волн от 400 до 180 нм (напомним, что видимый свет соответствует интервалу длин волн от 400 до 750 нм). Роль светового излучения, как и тепла, заключается в увеличении числа активных молекул (активация светом).

В каждой фотохимической реакции различают первую ступень, которая заключается в непосредственном взаимодействии света и вещества и которая называется световой стадией (первичная реакция). Протекающие вслед за ней процессы не требуют светового воздействия и называются вторичными темновыми процессами.

Световая стадия заключается в поглощении молекулой кванта света (фотона), что приводит либо к возбуждению молекулы ( $AB + h\nu = AB^*$ ), либо к фотохимическому разложению – фотолизу ( $AB + h\nu = A + B$ ). В первом случае молекула подготавливается к последующим темновым процессам, во втором – непосредственно подвергается химическому разложению.

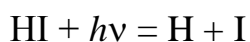
В основе фотохимии лежат два закона. Первый из них установлен Гротгусом и гласит: химическое действие оказывает только поглощенный свет. Второй закон носит название закона Штарка – Эйнштейна и относится к первичной (световой) стадии. Согласно ему каждый поглощенный квант света вызывает химическое превращение только одной молекулы. Число прореагировавших молекул, приходящихся на каждый поглощенный квант, называют квантовым выходом ( $\phi$ ). С учетом этого закон Штарка – Эйнштейна можно сформулировать так: квантовый выход световой стадии всегда равен единице.

Если рассматривать фотохимическую реакцию в целом, то квантовый выход обычно превышает единицу. Это обусловлено протеканием вторичных темновых реакций, которые увеличивают число прореагировавших молекул уже без участия света.

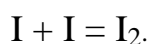
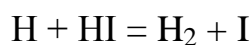
Рассмотрим иллюстрацию этих закономерностей на примере простейшей фотохимической реакции – реакции фотолиза йодистого водорода:



Первичной стадией в этом случае является взаимодействие HI с излучением, в результате чего молекула йодистого водорода распадается на атомы:



После этого идут вторичные темновые процессы:



Если просуммировать эти стадии, то и приходим к суммарному стехиометрическому уравнению (2.94). Поскольку поглощение кванта света приводит, в конечном счете, к разложению двух молекул HI, квантовый выход реакции равен двум.

Каждая фотохимическая реакция требует для своего протекания воздействия светового излучения с определенной энергией, а, следовательно, и с определенной длиной волны. Энергия кванта излучения равна  $h\nu$  ( $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – длина волны). Поскольку физико-химические расчеты ведутся на 1 моль вещества, то в фотохимии оперируют понятием энергии одного моля фотонов  $N_A h\nu$ . Такая энергия подсчитывается по формуле:

$$N_A h\nu = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \nu = 4 \cdot 10^{-10} \nu \text{ Дж.}$$

Переходя к длине волны ( $\lambda = c/\nu$ , где  $c$  – скорость света, равная  $3 \cdot 10^8$  м/с), получим, что энергия одного моля фотонов равна  $0,12/\lambda$  Дж. Например, энергия красного света с длиной волны  $\lambda = 600$  нм равна  $0,12/(600 \cdot 10^{-9})$ , т.е. 200000 Дж или 200 кДж. Для сравнения энергии диссоциации брома и йода соответственно равны 190 и 149 кДж/моль.

Как было отмечено выше, необходимым условием протекания фотохимической реакции является способность вещества поглотить падающее на него излучение (закон Гротгуса). Поэтому даже энергичное излучение не способно инициировать фотохимическую реакцию, если поглощение отсутствует. В таком случае осуществлению фотохимической реакции способствуют добавки веществ, которые называются сенсбилизаторами.

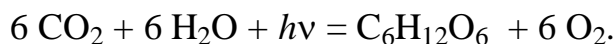
Сенсбилизаторы – это вещества, которые поглощают излучение с определенной длиной волны, а затем передают энергию этого излучения молекулам других веществ, которые и вступают в химическое взаимодействие. Такие фотохимические реакции называются сенсбилизированными.

Например, облучение водорода ультрафиолетом с длиной волны 254 нм не приводит ни к каким изменениям. Если же в водород ввести малую добавку паров ртути, начинается диссоциация водорода. Что при этом происходит?

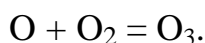
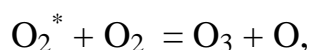
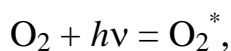
Излучение с длиной волны 254 нм обладает энергией 472 кДж/моль. Эта энергия превосходит энергию диссоциации молекулы водорода 431 кДж/моль. Однако фотохимического разложения водорода не происходит, поскольку последний не поглощает излучение с такой длиной волны. Но такое излучение поглощают пары ртути, и ее атомы переходят в возбужденное состояние  $\text{Hg} + h\nu = \text{Hg}^*$ . Возбужденные атомы ртути при столкновении с молекулами водорода передают им избыток своей энергии и заставляют их диссоциировать:  $\text{Hg}^* + \text{H}_2 = \text{Hg} + 2\text{H}$ .

К числу сенсбилизированных реакций относится реакция фотосинтеза кислорода из углекислого газа и воды, протекающая в растениях. Сенсбилизатором этой реакции служит зеленое красящее вещество – хлорофилл. Именно это вещество поглощает свет и передает его энергию молекулам воды, вызывая их разложение. В результате

происходит фотохимическая реакция с образованием сахарозы и кислорода:



Образующийся в этой реакции кислород является не только источником жизнедеятельности организмов, но и защищает все живое на земле от губительного воздействия космического ультрафиолетового излучения. В верхних слоях атмосферы кислород поглощает ультрафиолетовые лучи, образуя озон по следующей фотохимической реакции



Так как один поглощенный квант света вызывает превращение трех молекул кислорода, квантовый выход реакции равен трем.

Поскольку фотохимическая реакция является стадийной, ее скорость в целом определяется скоростью самой медленной стадии. Если лимитирующей стадией является одна из темновых реакций, кинетика фотохимической реакции ничем не отличается от ранее рассмотренных закономерностей. Если же процесс лимитируется световой стадией, кинетика фотохимической реакции обнаруживает некоторые специфические особенности. Как выявить лимитирующую стадию фотохимической реакции? На этот вопрос отвечает температурная зависимость скорости реакции. Поскольку энергия светового кванта намного превосходит энергию теплового движения, увеличение температуры никак не скажется на энергии фотона. Поэтому, если лимитирующей стадией является первичная реакция, то скорость фотохимической реакции не зависит от температуры. Наоборот: при наличии температурной зависимости скорости можно утверждать, что фотохимическая реакция лимитируется одной из темновых стадий.



Рассмотрим кинетику фотохимической реакции для случая, когда она лимитируется световой стадией. Время пребывания молекулы в возбужденном состоянии после поглощения светового кванта ничтожно мало ( $\sim 10^{-8}$  с). Поэтому скорость фотохимической реакции будет определяться количеством световых квантов, поглощенных за единицу времени. Если энергия поглощенного за единицу времени излучения равна  $Q$ , то число фотонов, поглощенных за единицу времени будет равно  $\frac{Q}{h\nu}$ . Величина  $Q$  именуется поглощенным световым потоком и имеет размерность – моль фотонов/с. С учетом квантового выхода число молекул, прореагировавших за единицу времени, то есть скорость реакции

$$v = \varphi \frac{Q}{h\nu} \quad (2.95)$$

Величина поглощенного светового потока  $Q$  равна разности двух потоков – падающего на вещество ( $I_0$ ) и выходящего из вещества ( $I$ ):  $Q = I_0 - I$ . Эти два световых потока связаны друг с другом законом Ламберта – Бера

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha C l), \quad (2.96)$$

где:  $l$  – толщина слоя поглощения,  $C$  – концентрация реагента в этом слое и  $\alpha$  – коэффициент поглощения. Таким образом, поглощенный световой поток

$$Q = I_0 - I_0 \cdot \exp(-\alpha C l) = I_0 \cdot [1 - \exp(-\alpha C l)] \quad (2.97)$$

Подставляя последнее уравнение в уравнение для скорости (2.95), получим

$$v = \frac{\varphi I_0}{h\nu} [1 - \exp(-\alpha C l)].$$

Для заданных условий  $\frac{\varphi I_0}{h\nu} = \text{const} = k$  (константа скорости фотохимической реакции). Окончательно уравнение для скорости фотохимической реакции принимает вид:

$$v = k [1 - \exp(-\alpha C l)]. \quad (2.98)$$

Если поглощение мало (тонкий слой, малый коэффициент поглощения, малая концентрация реагента в слое), то  $\exp(-\alpha C l) \approx 1 - \alpha C l$ , и тогда

$$1 - \exp(-\alpha C l) = 1 - 1 + \alpha C l = \alpha C l.$$

Следовательно,

$$v = k \alpha C l = k^* C, \quad (2.99)$$

т.е. реакция имеет первый порядок.

Если поглощение велико (толстый слой, большой коэффициент поглощения, большая концентрация реагента в слое), то  $\exp(-\alpha C l)$  мала и ею можно пренебречь. Тогда

$$v = k = k C^0,$$

т.е. реакция имеет нулевой порядок.

#### 2.4.6. Цепные реакции

Большой класс химических реакций не подчиняется ранее рассмотренным закономерностям. Это проявляется в том, что такие реакции:

- 1) не подчиняются закону действующих масс – скорость реакции не уменьшается со временем, как у обычных реакций, а возрастает;
- 2) обнаруживают температурную зависимость скорости реакции, не подчиняющуюся уравнению Аррениуса (скорость реакции слабо зависит от температуры);
- 3) характеризуются наличием предельных значений некоторых параметров (масса, давление и др.), достигая которых реакция либо останавливается, либо начинает идти с высокой скоростью;
- 4) чрезвычайно чувствительны к внешним воздействиям – облучению, наличию примесей и даже форме и размеру реактора.

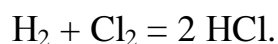
Реакции, обладающие перечисленными особенностями, относятся к классу цепных реакций. Их своеобразие обусловлено особой природой активных частиц. В обычных реакциях активные частицы отличаются от других молекул реагирующих веществ только повышенной энергией, их химическая природа остается неизменной. В цепных реакциях активные частицы отличаются от молекул реагирующих веществ не только повышенной энергией, но и своей химической природой. Эти частицы образуются в ходе самой реакции и называются свободными радикалами.

Напомним, что свободным радикалом называют атом или группу атомов, имеющих незаполненную валентную связь. Свободными радикалами, в частности, являются газообразные элементы (азот, водород, кислород и др.) в атомарном состоянии. Наличие у радикалов незаполненной валентной связи обуславливает их высокую химическую активность, вследствие чего время их жизни исчисляется долями секунды. Они сразу же начинают реагировать, причем каждый свободный радикал дает начало цепочке химических превращений.

Цепными реакциями называют такие реакции, в которых каждый элементарный акт химического превращения вызывает вслед за собой один или несколько многократно повторяющихся актов. Понятие цепной реакции было сформулировано в 1913 году М. Боденштейном, а ее механизм уточнен в 1918 году В. Нернстом.

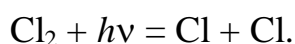
### **Неразветвленная цепная реакция**

Рассмотрим механизм и терминологию цепных реакций на классическом представителе этого класса – реакции взаимодействия хлора и водорода:



Любая цепная реакция включает в себя несколько стадий. Первая стадия, в ходе которой в системе появляются свободные радикалы, называется стадией зарождения цепи или инициированием. Процесс образования свободных радикалов из стабильных молекул имеет высокую энергию активации, поэтому он требует внешнего источника активации, например, облучения.

Если смесь хлора и водорода облучать видимым светом, то энергии синих лучей достаточно, чтобы разорвать связи в молекуле хлора:



Внешним источником свободных радикалов могут служить добавки веществ, которые легко распадаются на радикалы. Такие вещества, например, перекиси или азотосодержащие соединения, именуется инициаторами. В частности, высокую активность царской водки (смесь соляной и азотной кислот) связывают с образованием вещества под названием хлористый нитрозил, который легко распадается с образованием радикалов хлора:



Как известно, в газе имеются молекулы с различной энергией, в том числе и с достаточно большой энергией. Количество таких молекул при обычных условиях очень мало, но заметно возрастает с повышением температуры. Поэтому при некоторых условиях, например, при кратковременном термическом воздействии (поджог смеси), нельзя исключать возможность образования радикалов из молекул реагентов при соударении энергичной молекулы со стенкой реакционного сосуда:



где M – молекула материала стенки реактора.

Скорость появления свободных радикалов на первой стадии называют скоростью инициирования V. Поскольку мощность внешнего источника активации, как правило, постоянна, скорость инициирования принимают равной постоянной величине.

Вторая стадия цепной реакции называется стадией развития цепи. Она состоит в том, что радикалы, появившиеся на первой стадии, вступают в химическое взаимодействие с молекулами реагентов. При этом на смену прореагировавшему радикалу приходит новый радикал, появившийся в ходе этого взаимодействия. Каждый элементарный акт химического взаимодействия, приводящий к образованию свободного радикала, называется звеном цепи.

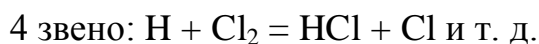
Так, в системе, содержащей хлор и водород, появление радикалов хлора дает цепочку превращений, состоящую из следующих звеньев.



Появившийся атом водорода (свободный радикал) реагирует с молекулой хлора.



При этом радикал хлора регенерируется, т.е. на смену исчезнувшего радикала приходит новый. Такая регенерация сопровождается образованием двух молекул продукта реакции (хлороводорода). Вновь появившийся радикал хлора продолжает цепь.



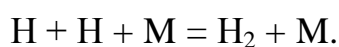
Таким образом, возникает цепочка превращений, число звеньев которой может достигать до десятков тысяч. В ходе этих превращений происходит обратимая гибель радикалов (с последующей регенерацией) и образование продукта реакции.

Наконец, существует еще одна стадия цепной реакции, в ходе которой происходит необратимая гибель радикалов. Эта стадия получила название "обрыв цепи". Цепочка превращений обрывается, поскольку на смену исчезнувшему радикалу не приходит новый радикал. Такой процесс может происходить самопроизвольно за счет рекомбинации радикалов в стабильную молекулу, например:



В этом случае радикалы освобождаются от избытка энергии и переходят в более стабильное состояние.

Однако, воссоединение радикалов в ходе двойного столкновения маловероятно, ибо сопровождается выделением большой энергии, которая вновь расщепляет молекулу на свободные атомы. Для того, чтобы такой процесс закончился образованием стабильной молекулы, избыточная энергия должна быть передана третьей частице, например, молекуле материала стенок реактора (M):



Понятно, что обрыв цепи уменьшает скорость цепной реакции.

Рассмотренный механизм позволяет объяснить многие экспериментальные факты, связанные с цепными реакциями. Почему смесь водорода и хлора не реагирует на красный свет и начинает бурно реагировать (иногда со взрывом) при облучении синим светом? Дело в том, что энергии квантов красного света недостаточно, чтобы вызвать диссоциацию молекулы хлора.

Почему малая добавка (1 %) кислорода замедляет скорость реакции в тысячи раз? Потому что кислород связывает свободные радикалы либо в стабильный радикал  $\text{ClO}_2$ , либо в малоактивный радикал  $\text{HO}_2$ . Почему в узких сосудах цепные реакции идут медленнее, чем в широких? Потому, что в узких сосудах поверхность, приходящаяся на единицу объема, больше, чем в широких. Соответственно, в узких сосудах вероятность обрыва цепи на стенках реактора увеличивается, и скорость цепной реакции замедляется.

Перейдем теперь к математическому анализу кинетики цепной неразветвленной реакции. Обозначим количество радикалов в единице объема в момент времени  $\tau$  через  $n$ . Если скорость реакции взаимодействия хлора и водорода выражать через концентрацию продукта (хлороводорода), то

$$V = dC_{\text{HCl}}/d\tau.$$

Но хлороводород получается из радикалов на стадии развития цепи, причем стехиометрия элементарных химических актов (звеньев цепи) такова, что  $C_{\text{HCl}} = n$ . Поэтому

$$V = dC_{\text{HCl}}/d\tau = dn/d\tau.$$

Количество радикалов на стадии развития цепи определится как разность соответствующих количеств для стадии зарождения цепи (радикалы появляются за счет внешнего воздействия) и стадии обрыва цепи (необратимая гибель радикалов):

$$n = n_{\text{и}} - n_{\text{обр}}.$$

Следовательно, скорость цепной реакции

$$V = dn_{\text{и}}/d\tau - dn_{\text{обр}}/d\tau = V_{\text{и}} - V_{\text{обр}}.$$

Для того, чтобы подсчитать скорость обрыва цепи, введем понятия среднего времени жизни радикалов ( $\Delta\tau$ ) и вероятности их гибели ( $\beta$ ). Каждая цепь, хотя и имеет большое количество звеньев, не может быть бесконечной. Рано или поздно появляющийся радикал гибнет необратимо, т.е. происходит обрыв цепи. Пусть один обрыв приходится на  $\nu$  звеньев цепи. Тогда вероятность обрыва (как отношение числа событий, заканчивающихся определенным результатом, к общему числу событий) будет равна  $\beta = 1/\nu$ .

Если время жизни свободных радикалов равно  $\Delta\tau$ , то за это время из общего числа радикалов  $n$  погибнет необратимо  $n\beta$ . Значит скорость обрыва цепи

$$V_{\text{обр}} = \frac{n\beta}{\Delta\tau}.$$

Таким образом, мы приходим к следующему дифференциальному кинетическому уравнению неразветвленной цепной реакции:

$$\frac{dn}{d\tau} = V_{\text{и}} - \frac{\beta n}{\Delta\tau}.$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$n = \frac{V_{\text{и}} \cdot \Delta\tau}{\beta} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\beta\tau}{\Delta\tau}\right) \right] \quad (2.100)$$

Полученное уравнение называется уравнением Н.Н. Семенова для неразветвленной цепной реакции.

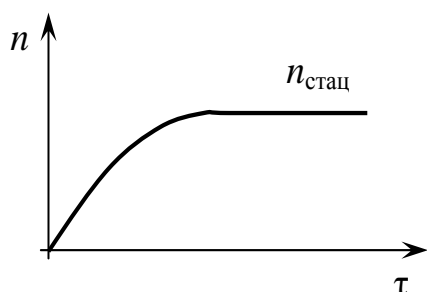


Рис. 2.14. Изменение числа центров со временем

При достаточно большом времени реакции (в пределе  $\tau \rightarrow \infty$ ) экспонента обращается в ноль, а концентрация радикалов достигает постоянного значения (рис. 2.14). Стационарная концентрация радикалов:

$$n_{\text{стац}} = \frac{V_{\text{и}} \cdot \Delta\tau}{\beta}.$$

Тогда скорость цепной неразветвленной реакции дается выражением:

$$V_{\text{стац}} = n_{\text{стац}}/\Delta\tau = V_{\text{и}}/\beta = \nu V_{\text{и}}.$$

Как мы уже отмечали, число звеньев цепи очень велико, соответственно и скорость цепной реакции в тысячу (а иногда и в десятки тысяч) раз больше скорости инициирования. Это обуславливает протекание цепной реакции с очень высокой скоростью.

Понятно, что длительность стационарного протекания реакции будет велика, если производится подпитка реакционной смеси. В противном случае, концентрация радикалов пройдет максимум и начнет уменьшаться из-за истощения реакционной смеси.

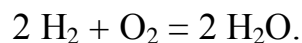
### Разветвленная цепная реакция

Если на этапе развития цепи гибель свободного радикала приводит к образованию двух или более новых радикалов, такая реакция называется



разветвленной. Звено цепи, увеличивающее количество свободных радикалов, называется разветвлением.

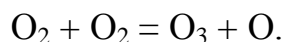
Примером разветвленной цепной реакции служит реакция горения водорода, имеющая простое стехиометрическое уравнение



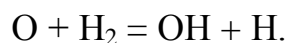
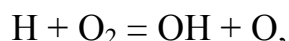
Однако механизм этой реакции весьма сложен и включает в себя довольно большое количество промежуточных реакций. Как и всякая цепная реакция, процесс начинается с зарождения цепи – появления в системе свободных радикалов. Образование радикалов из стабильных молекул требует затраты энергии. Такая энергия может быть сообщена молекулам при кратковременном термическом воздействии – поджоге смеси. Поскольку у водорода энергия диссоциации молекулы меньше, чем у кислорода, более вероятным является процесс образования радикалов из водорода:



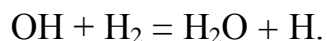
Не исключено образование радикала при соударении двух энергичных молекул кислорода:



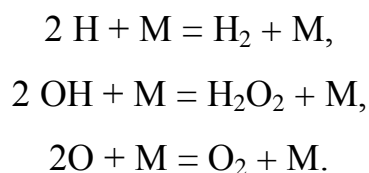
Образовавшиеся радикалы начинают реагировать со стабильными молекулами (развитие цепи):



Как видно, при этом происходит расширенное воспроизводство радикалов: гибель свободного радикала приводит к появлению двух новых радикалов. Каждый из этих радикалов дает начало новой цепочке превращений – происходит разветвление цепи. Наконец, на этой же стадии образуется продукт реакции:



Наряду с воспроизводством радикалов, происходит и их необратимая гибель (обрыв цепи). При этом возможны реакции:



Процессы обрыва цепи при обычных давлениях протекают преимущественно на стенке реактора с участием молекул материала реактора (M) .

По аналогии с вероятностью обрыва цепи можно ввести понятие вероятности разветвления цепи. Если на  $\nu$  звеньев цепи приходится одно разветвление, то вероятность разветвления

$$\delta = 1/\nu.$$

Соответственно скорость разветвления цепи:

$$V_{\text{разв}} = n\delta/\Delta\tau.$$

Скорость разветвления следует ввести в кинетическое уравнение цепной неразветвленной реакции, причем она войдет со знаком плюс, т.к. разветвление увеличивает количество радикалов:

$$V = V_{\text{и}} - V_{\text{обр}} + V_{\text{разв}} .$$

Подставляя вместо  $V_{\text{обр}}$  и  $V_{\text{разв}}$  их значения, приходим к следующему дифференциальному кинетическому уравнению цепной разветвленной реакции:

$$dn/d\tau = V_{\text{и}} - n\beta/\Delta\tau + n\delta/\Delta\tau.$$

Или

$$dn/d\tau = V_{\text{и}} - \varphi n,$$

где  $\varphi = (\delta - \beta)/\Delta\tau$  именуется фактором автокатализа. В самом деле, разветвление действует как катализатор, появляющийся в ходе самой реакции, поэтому разветвленную цепную реакцию можно рассматривать как автокаталитическую.

Интегрирование полученного уравнения

$$dn/(V_{\text{и}} + \varphi n) = \varphi\tau.$$

приводит к следующему соотношению для концентрации радикалов как функции времени

$$n = (V_{\text{и}}/\varphi)(e^{\varphi\tau} - 1). \quad (2.101)$$

Последнее именуется уравнением Н.Н. Семенова для разветвленной цепной реакции.

Характер изменения концентрации радикалов со временем зависит от знака фактора автокатализа  $\varphi$ , который, в свою очередь, зависит от соотношения величин вероятностей разветвления и обрыва цепи. Рассмотрим случай, когда обрыв преобладает над разветвлением, т.е.  $\beta > \delta$ . В этом случае  $\varphi < 0$ .

Тогда при увеличении времени (в пределе  $\tau \rightarrow \infty$ ) экспонента  $e^{\varphi\tau} \rightarrow 0$ , в результате

$$n = V_{\text{и}}(-1)/(-|\varphi|) = V_{\text{и}}/|\varphi| = \text{const} = n_{\text{стац}},$$

т.е., как и в случае неразветвленной реакции, приходим к стационарной концентрации радикалов. Для стационарного режима скорость реакции

$$V = V_{\text{стац}} = n_{\text{стац}}/\Delta\tau = V_{\text{и}}/|\delta - \beta|.$$

Поскольку  $\beta$  и  $\delta$  меньше единицы, стационарная скорость цепной разветвленной реакции больше, чем неразветвленной (рис. 2.15).

Если вероятность разветвления превосходит вероятность обрыва:  $\delta > \beta$ , то  $\varphi > 0$ . Тогда показатель экспоненты положителен и при  $\tau \rightarrow \infty$  экспонента  $e^{\varphi\tau} \rightarrow \infty$ . Соответственно  $n \rightarrow \infty$ . Реакция беспредельно ускоряется (режим автоускорения) и заканчивается взрывом (рис. 2.16).

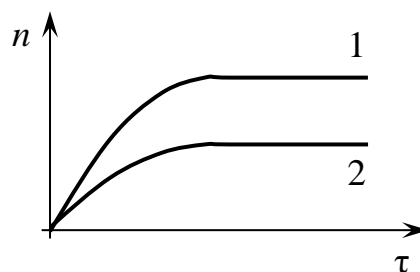


Рис. 2.15. Зависимость числа центров от времени:

- 1 – неразветвленная реакция;
- 2 – разветвленная реакция

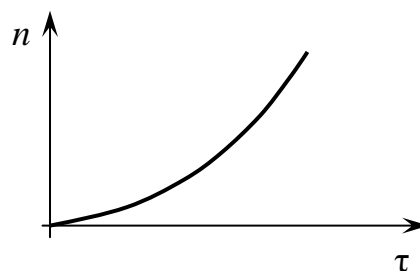


Рис. 2.16. Зависимость числа центров от времени при тепловом взрыве

## Цепной и тепловой взрыв

Характерной особенностью цепных реакций является наличие у них граничных (предельных) значений некоторых параметров (масса, давление и др.), соответствующих резкому переходу от протекания реакции с высокой скоростью к полной её остановке. Рассмотрим поведение цепной реакции при изменении давления в системе. Рассмотрим поведение цепной реакции при изменении давления в системе. Рассмотрим поведение цепной реакции при изменении давления в системе. Рассмотрим поведение цепной реакции при изменении давления в системе. Рассмотрим поведение цепной реакции при изменении давления в системе.

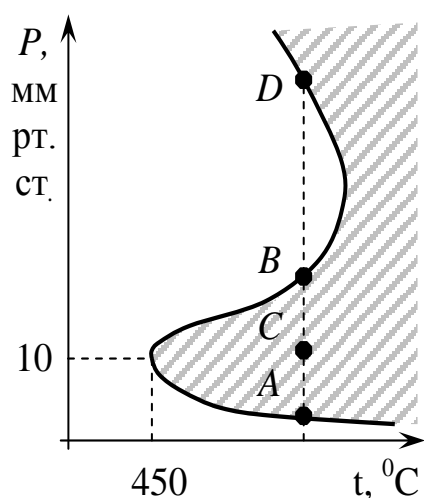


Рис. 2.17. Границы областей взрывов

Реакции горения начинаются при определенных значениях температуры и давления. Начало реакции называют воспламенением. Если в координатах давление – температура нанести точки, которые соответствуют началу реакции между водородом и кислородом и соединить их линией, то получится характерный контур, именуемый полуостровом воспламенения (рис. 2.17). Его крайняя левая точка соответствует давлению примерно в 10 мм. рт. ст., а температура – 450 °С. Внутри полуострова реакция горения идет с большой скоростью, вне полуострова – реакция не идет.

Если при температурах, больших 450 °С, провести изотермы, то для каждой из них получим два значения давления, соответствующих границе, разделяющей воспламенение от области сосуществования реагентов без их взаимодействия. Эти два давления ( $P_1$  и  $P_2$ ) получили название нижнего и верхнего предела воспламенения (рис. 2.17). Оба предела воспламенения были открыты почти одновременно русским физиком Н.Н. Семеновым (1927 г., нижний предел) и английским физиком С. Хиншельвудом

(1928 г., верхний предел). Оба ученых в 1956 году были удостоены Нобелевской премии за разработку теории цепных реакций.

Объясним вид полуострова воспламенения и причины возникновения нижнего и верхнего предела воспламенения. Почему мыс этого полуострова соответствует температуре  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и при более низких температурах реакция вообще не идет? Объяснение состоит в том, что цепная реакция начинается с появления в системе свободных радикалов, а, значит при  $T < 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  последние отсутствуют. Как мы уже видели для реакции между водородом и кислородом, для молекул водорода имеется возможность распада на атомы при ударе о стенку реактора. Однако, к такому результату может привести соударение только очень энергичной молекулы. Пока  $T < 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в газообразном водороде нет молекул с такой высокой энергией. Указанный процесс нуждается в активации и такой активацией может служить кратковременное термическое воздействие – поджог смеси.

Теперь выясним причины появления двух пределов воспламенения. Предположим, мы находимся в точке  $C$ , внутри полуострова воспламенения (реакция идет с большой скоростью). Будем снижать давление, т.е. перемещаться по изотерме к точке  $A$ . На что повлияет уменьшение давления? Оно увеличит среднюю длину свободного пробега и скорость диффузии радикалов к стенке реактора. Оба фактора увеличат вероятность встречи радикала со стенкой реактора, т.е. увеличат вероятность обрыва цепи на стенках реакционного сосуда. При давлении, соответствующем нижнему пределу воспламенения, вероятность обрыва возрастает настолько, что реакция останавливается. Отсюда следует, что нижний предел воспламенения будет зависеть от формы и размера реактора.

Будет ли нижний предел воспламенения реагировать на добавку примесей? Да, будет, поскольку столкновение радикала с атомами примеси будет уменьшать шансы радикала встретиться со стенкой реактора.

Какова будет зависимость нижнего предела воспламенения от температуры? Поскольку скорость диффузии пропорциональна  $T^{3/2}$ , этот предел воспламенения слабо зависит от температуры.

Будем теперь увеличивать давление, перемещаясь от точки *C* к точке *B*. При достижении давления в точке *B* реакция опять останавливается (верхний предел воспламенения). При увеличении давления коэффициент диффузии радикалов уменьшается. Снижение скорости диффузии уменьшает вероятность столкновения радикалов со стенкой реактора, а потому вероятность обрыва цепи на стенках реактора уменьшается и не может служить причиной остановки реакции.

Объяснение существования верхнего предела воспламенения состоит в том, что при увеличении давления возрастает вероятность обрыва цепи в объеме. Это связано с тем, что увеличение давления резко увеличивает число тройных соударений, а именно тройные соударения с участием двух радикалов приводят к их рекомбинации в стабильную молекулу. Действительно, при давлении 0,2 мм. рт. ст. отношение числа тройных столкновений к двойным ( $Z_3/Z_2$ ) составляет одну миллионную, т.е. на миллион двойных соударений приходится одно тройное. Однако при давлении 2000 мм. рт. ст. (примерно 3 атмосферы) это отношение ( $Z_3/Z_2$ ) возрастает до одной сотой, т. е. одно тройное столкновение приходится на сто двойных. Это приводит к увеличению обрыва цепей в объеме реакционной смеси.

Поскольку обрыв цепей в объеме не имеет никакого отношения к стенкам реактора, верхний предел воспламенения не зависит от формы и размера реактора. Он будет зависеть от добавок примесей, т.к. они также способствуют увеличению числа тройных столкновений. Как мы видели в теории активных соударений, число соударений пропорционально квадратному корню из температуры. Поэтому верхний предел воспламенения очень слабо зависит от температуры.

Наряду с нижним и верхним пределами, существует еще и третий предел воспламенения (точка  $D$  на рис. 2.17), переход через который приводит к протеканию реакции с высокой скоростью, как правило, оканчивающемуся взрывом. Первые два предела воспламенения также могут приводить к взрыву смеси, при этом взрыв именуется цепным, поскольку обусловлен цепным механизмом протекания реакции. Третий предел не связан с цепным механизмом реакции и приводит к тепловому взрыву из-за перегрева реакционной цепи вследствие ее саморазогрева.

Тепловой взрыв связан с протеканием экзотермической реакции по обычному (не цепному) механизму и обусловлен особенностями теплообмена реактора с окружающей средой. При медленном протекании реакции выделяемое тепло отводится в окружающую среду за счет теплообмена. С повышением температуры скорость реакции возрастает, соответственно возрастает и количество выделяемого тепла. Если тепло, выделяемое реакцией, превосходит тепло, которое отводится в окружающую среду, происходит саморазогрев смеси, что приводит к увеличению скорости реакции, еще большему выделению тепла и к еще большему перегреву реактора. Происходит самоускорение реакции, кончающееся взрывом.

## 2.5. Гетерогенные процессы

Реагирующие вещества в гетерогенных процессах находятся в разных фазах. Взаимодействие осуществляется на поверхности раздела фаз. Гетерогенный процесс сложный, он состоит из нескольких стадий:

- 1) подхода реагента из глубины раствора (или объема газа) к поверхности раздела;
- 2) собственно акта химического взаимодействия;
- 3) отвода продуктов реакции в глубь раствора или газа.

Подход реагента и отвод продуктов реакции происходит за счет диффузии, возникающей вследствие разности концентраций реагента или продукта реакции у поверхности раздела фаз и в глубине раствора или газа.

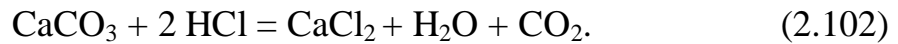
Скорости диффузии и химического взаимодействия могут быть различными. Скорость процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии. Если гетерогенный процесс лимитируется химической реакцией, то говорят, что он протекает в кинетической области. Если самой медленной стадией является диффузия, то говорят, что процесс протекает в диффузионной области. При этом понятие «область протекания» означает не геометрическое пространство, а определенный интервал параметров процесса (область температур, область скоростей перемешивания и т.п.).

Если гетерогенный процесс протекает в кинетической области, для него справедливы закономерности, установленные для гомогенных реакций. Специфические особенности гетерогенного процесса проявляются в том случае, если он протекает в диффузионной области. Далее мы рассмотрим закономерности гетерогенных процессов, когда самой медленной стадией является диффузия. В этом случае при протекании гетерогенного процесса у поверхности раздела фаз устанавливается такое состояние, при котором химическое взаимодействие могло бы протекать с большей скоростью, но количество реагирующего вещества, подводимого в зону реакции диффузией, меньше, чем могло бы прореагировать. Диффузионный перенос включает две составляющие: вдали от поверхности раздела фаз главная роль принадлежит конвективной диффузии, а в непосредственной близости от поверхности – молекулярной диффузии.



### 2.5.1. Гетерогенные реакции

Рассмотрим гетерогенную реакцию между твердым веществом, например, углекислым кальцием (мрамором) и водным раствором соляной кислоты



На рис. 2.18 изображено изменение концентрации кислоты по мере приближения к поверхности раздела. Оно наблюдается в том случае, когда раствор перемешивается с постоянной скоростью, благодаря чему концентрация кислоты в объеме раствора выравнивается. Вблизи поверхности мрамора образуется слой раствора, в котором перенос вещества осуществляется движением отдельных молекул или ионов и подчиняется закону

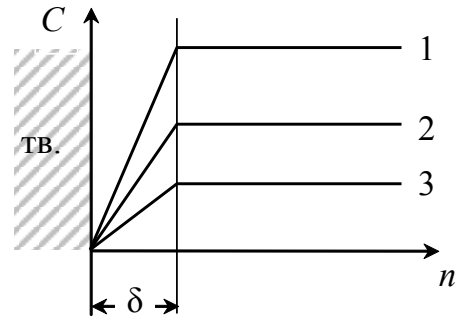


Рис. 2.18. Схема распределения концентрации кислоты, участвующей в гетерогенной реакции при перемешивании раствора

Фика. Этим законом выражается связь между плотностью потока вещества  $j$  и градиентом концентрации  $\frac{dC}{dn}$  реагирующего вещества от поверхности раздела в глубину раствора,

$$j = -D \frac{dC}{dn} \quad (2.103)$$

Здесь  $D$  — коэффициент диффузии, зависящий от температуры и от природы диффундирующего вещества и среды, в которой происходит диффузия;  $j$  — плотность потока, равная количеству вещества  $m$ , прошедшему в единицу времени  $\tau$  через единицу поверхности  $S$ , то есть

$$j = \frac{m}{S \cdot \tau}; \quad n \text{ — направление диффузионного потока, перпендикулярное}$$

поверхности раздела фаз.

Знак минус в уравнении (2.103) объясняется тем, что поток вещества направлен в сторону уменьшения концентрации; перенос вещества, диффузия, происходит из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией.

Считают, что в первом приближении градиент концентрации в поверхностном слое является постоянным и может быть вычислен как отношение разности концентраций на границе поверхностного слоя с перемешиваемой частью объема раствора  $C$  и на границе раздела фаз  $C=0$  к толщине поверхностного слоя  $\delta$

$$\frac{dC}{dn} = \frac{C}{\delta}. \quad (2.104)$$

Плотность потока вещества выражают через концентрацию  $C$ , равную отношению количества вещества  $m$ , перенесенного через поверхность  $S$  за время  $\tau$ , к объему  $V$ :

$$C = \frac{m}{V}; \quad j = \frac{m}{S \cdot \tau} = \frac{V \cdot C}{S \cdot \tau}.$$

Можно представить, что за дифференциально малый промежуток времени  $d\tau$  будет перенесено через площадь  $S$  дифференциально малое количество вещества  $dm$ , отчего и концентрация изменится на  $dC$ , то есть к данному моменту времени плотность потока

$$j = \frac{V \cdot dC}{S \cdot d\tau}. \quad (2.105)$$

После подстановки в уравнение (2.103) выражений плотности потока (2.105) и градиента концентрации (2.104) получают дифференциальное уравнение скорости гетерогенной реакции

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{DS}{V\delta} \cdot C. \quad (2.106)$$

При определенных условиях протекания данной реакции, когда отношение  $\frac{DS}{V\delta}$  является постоянной величиной, равенство (2.106)

совпадает с кинетическим уравнением реакции первого порядка (2.9)

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC.$$

Из соотношения (2.106) следует, что повысить скорость гетерогенной реакции, определяемой диффузией, можно путем увеличения концентрации, температуры и реакционной поверхности, уменьшения объема раствора и толщины пограничного слоя (последнее – за счет большей скорости перемешивания).

Если скорость химического взаимодействия мала по сравнению со скоростью диффузии, то в кинетическом уравнении концентрации вступающих в реакцию веществ оказываются избыточными и постоянными за счет большой скорости подвода их к границе раздела

$$-\frac{dC}{d\tau} = k. \quad (2.107)$$

В этом случае скорость гетерогенной реакции не зависит от концентрации, реакция имеет нулевой порядок.

При низких температурах химическая реакция, как правило, идет медленнее, чем диффузия, такую область температур называют кинетической. При повышении температуры скорость диффузии увеличивается значительно медленнее, чем скорость химической реакции: при повышении температуры на  $10^0$  коэффициент диффузии увеличивается в  $1,2 \div 1,4$  раза

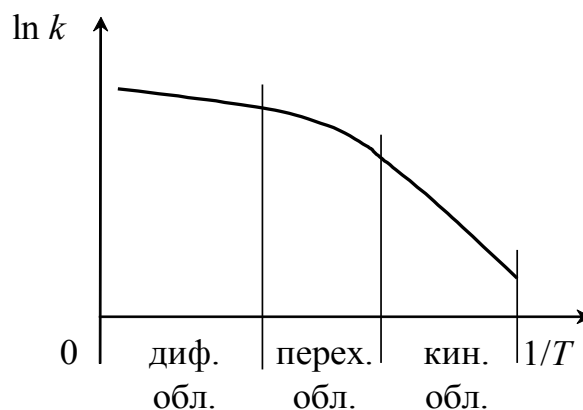


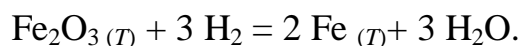
Рис. 2.19. Переход реакции из диффузионной области в кинетическую

$\left(\frac{D_{T+10^\circ}}{D_T} = 1,2 \div 1,4\right)$ , а константа скорости реакции, по правилу Вант-

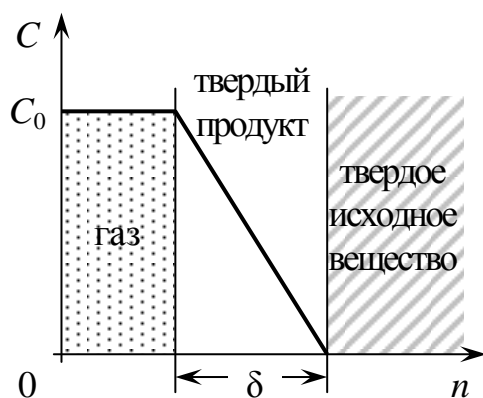
Гоффа, – в 2 ÷ 4 раза. Поэтому при высоких температурах реакция может перейти в диффузионную область, где скорость диффузии является самой медленной стадией, определяющей кинетику гетерогенной реакции (рис. 2.19).

### 2.5.2. Топохимические реакции

Топохимическими называются реакции с участием твердых веществ. Особенностью топахимических реакций является образование реакционной поверхности на границе раздела фаз твердого реагента и твердого продукта реакции. Такие реакции используются в металлургии, например, при восстановлении оксидов (руды или агломерата) в потоке газообразных восстановителей, состав которых не изменяется во времени:



Очевидно, что топахимические реакции являются разновидностью гетерогенных реакций и представляют собою сложный процесс, состоящий из простых стадий:



- 1) подвод реагента – газа к поверхности раздела;
- 2) диффузия газа через слой твердого продукта реакции;
- 3) химическая реакция между газом и твердым исходным веществом.

Рис. 2.20. Схема распределения концентрации газообразного реагента топахимической реакции

При больших скоростях обтекания газом поверхности твердого тела концентрация восстановителя на межфазной поверхности равна его концентрации в объеме газа  $C_0$  (рис. 2.20).

На границе раздела твердый продукт – твердый реагент протекает реакция, скорость которой больше скорости диффузии, поэтому концентрация газа – восстановителя на этой границе раздела равна нулю. Процесс лимитируется диффузией газообразного реагента к поверхности раздела твердых фаз через слой твердого продукта реакции и описывается законом Фика (2.103).

Градиент концентрации газа в слое толщиной  $\delta$  равен

$$\frac{dC}{dn} = -\frac{C_0}{\delta} \quad (2.108)$$

Плотность потока газа – восстановителя выражают для единичной поверхности ( $S = 1$ ) через массу  $m$  вещества, перенесенного за время  $\tau$ ,

$$j = \frac{m}{\tau} = \frac{dm}{d\tau}. \quad (2.109)$$

Подстановкой градиента концентрации и плотности потока в уравнение (2.103) находят изменение количества диффундирующего вещества со временем, то есть скорость диффузии

$$\frac{dm}{d\tau} = D \frac{C_0}{\delta}. \quad (2.110)$$

Толщина образовавшегося слоя и количество поступившего в него вещества связаны прямо пропорциональной зависимостью  $m = k \cdot \delta$ , откуда

$$\frac{dm}{d\tau} = k \frac{d\delta}{d\tau}. \quad (2.111)$$

После подстановки этого выражения в уравнение (2.110) получают  $k \frac{d\delta}{d\tau} = D \frac{C_0}{\delta}$ . Разделяют переменные и интегрируют  $\delta^2 = \frac{2DC_0}{k} \tau + \text{const}$ . В начале процесса толщина слоя  $\delta = 0$ , следовательно,  $\text{const} = 0$  и

$$\delta = \sqrt{\frac{2DC_0}{k} \tau}. \quad (2.112)$$

Как видно, толщина слоя увеличивается со временем прямо пропорционально  $\sqrt{\tau}$ .

Аналогично изменяется со временем и количество продиффундировавшего через слой газообразного вещества

$$m = k \cdot \delta = \sqrt{2DC_0\tau k} . \quad (2.113)$$

Скорость диффузии находят из уравнений (2.110) и (2.112)

$$\frac{dm}{d\tau} = \sqrt{\frac{DC_0 \cdot k}{2\tau}} , \quad (2.114)$$

и делают вывод о том, что она уменьшается со временем пропорционально  $\sqrt{\tau}$ .

### 2.5.3. Растворение твердого вещества в жидкости

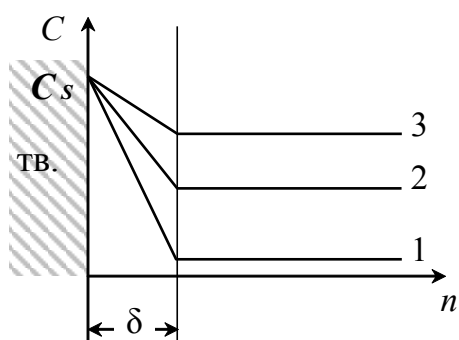


Рис. 2.21. Схема распределения концентрации растворяемого вещества при перемешивании

раствора

На основании опытных данных известно, что скорость растворения твердого вещества в том или ином растворителе определяется скоростью диффузии. На границе раздела фаз происходит образование насыщенного

раствора. В поверхностном слое концентрация растворенного вещества падает от величины  $C_s$ , соответствующей концентрации насыщенного раствора у

поверхности твердого вещества, до некоторой величины  $C$  у второй границы раздела поверхностного слоя (рис. 2.21). Градиент концентрации вычисляется таким образом:

$$\frac{dC}{dn} = \frac{C - C_s}{\delta} \quad (2.115)$$

Из соотношений (2.103), (2.105) и (2.115) получают уравнение скорости растворения

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{DS}{V\delta} \cdot (C_S - C) \quad (2.116)$$

Как видно, увеличение концентрации растворенного вещества со временем или скорость растворения зависит от температуры, поверхности твердого вещества, объема растворителя, толщины пограничного слоя, в свою очередь зависящей от скорости перемешивания, и от концентрации раствора.

При определенных условиях ряд величин, входящих в уравнение (2.116), становятся постоянными. Такими условиями являются: для коэффициента диффузии  $D$  – постоянство температуры, для толщины диффузионного пограничного слоя  $\delta$  – постоянство скорости перемешивания. Если процесс растворения рассматривается применительно к малорастворимому веществу, то уже весьма малого количества вещества достаточно для достижения состояния насыщенного раствора. Следовательно, размеры твердого образца за время растворения практически не меняются, и поверхность раздела фаз  $S$  можно считать постоянной. Если оговорить постоянство объема раствора, то величина

$k = \frac{DS}{V\delta}$  превращается в константу (ее называют константой скорости растворения). Тогда уравнение (2.116) превращается в

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot (C_S - C), \quad (2.117)$$

интегрирование которого приводит к соотношению:

$$C = C_S \cdot \left(1 - e^{-k\tau}\right) \quad (2.118)$$

График полученной зависимости (рис. 2.22) показывает, что через определенное время, зависящее от величины  $k$ , растворение вещества приводит к образованию насыщенного раствора.

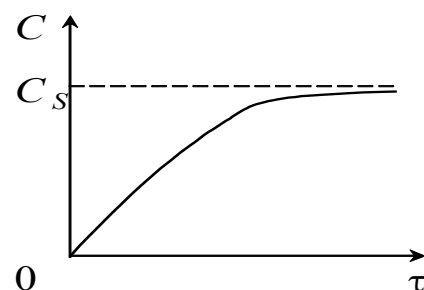


Рис. 2.22. Изменение концентрации растворенного вещества со временем

## 2.6. Катализ

Катализом называют явление резкого ускорения реакции под действием небольших добавок некоторых веществ, не входящих в стехиометрическое уравнение реакции. Вещества, которые увеличивают скорость реакции, оставаясь после ее окончания неизменными и по химическому составу и количественно, называются катализаторами.

Катализатор может ускорить только ту реакцию, которая сама по себе является термодинамически возможной, то есть имеет отрицательное изменение энергии Гиббса. Катализатор способен воздействовать на скорость и некоторые другие кинетические характеристики реакции, но он не может изменить ее термодинамические характеристики. Так, при введении катализатора остается постоянной константа равновесия реакции, связанная с изменением энергии Гиббса. Следовательно, катализатор не оказывает влияния на конечное состояние реакции, с помощью катализатора нельзя увеличить выход продуктов. Катализатор лишь ускоряет достижение равновесного состояния.

Действие катализатора носит избирательный характер – он способен ускорять не все, а только определенные реакции. Выбор катализатора для конкретной реакции представляет большие трудности из-за недостаточно разработанной теории катализа.

В настоящее время многие промышленные процессы являются каталитическими. Катализ пронизывает и всю нашу повседневную жизнь: достаточно сказать, что реакции, протекающие в человеческом организме, являются каталитическими (катализаторы биохимических процессов называются ферментами).



### 2.6.1. Гомогенный катализ

Если катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами, то такая каталитическая реакция будет гомогенной.

Катализаторы участвуют в реакции, при этом скорость зависит от концентрации катализатора. Поскольку константа равновесия реакции не изменяется при добавлении катализатора, то на основании соотношения (2.76) константы скорости прямой и обратной реакции будут увеличиваться в одинаковой мере.

Основные положения теории гомогенного катализа были сформулированы Е.И. Шпитальским (1926 г.). Протекание реакции  $A+B=AB$  в присутствии катализатора  $L$  можно представить как реакцию образования переходного состояния  $A+B+L = R$ , а затем как реакцию его разложения  $R=AB+L$ . Обе последние реакции характеризуются энергиями активации, величины которых меньше, чем реакции  $A+B=AB$ , протекающей без катализатора.

Оценим увеличение скорости реакции за счет понижения энергии активации катализатором. Воспользуемся уравнением для константы скорости, которое получено с помощью теории соударений (2.66). Для единичных концентраций  $C_A$  и  $C_B$  в отсутствие катализатора

$k = PZ \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{некат}}}{RT}\right)$ . Если реакция протекает с катализатором, то

$k' = PZ \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{кат}}}{RT}\right)$ . Поскольку катализатор практически не изменяет

предэкспоненциальный множитель, то поделив одно уравнение на другое, получаем:

$$\frac{k'}{k} = \exp\left(\frac{\Delta(\Delta E)}{RT}\right),$$

где  $\Delta(\Delta E)$  – понижение энергии активации.

Например, если понижение энергии активации составляет 35 кДж/моль, то константа скорости реакции при температуре  $T = 300$  К увеличится, как видно, из соотношения  $\frac{k'}{k} = \exp\left(\frac{35000}{8,31 \cdot 300}\right) = \exp(14)$ , примерно в миллион раз.

Исследуем вопрос о влиянии катализатора на кинетические характеристики реакции. Будем считать, что механизм реакции включает образование активированного комплекса  $A + B + L \rightleftharpoons R \rightarrow AB + L$ . Скорость реакции равна скорости распада активированного комплекса

$$v = k^* C_R^* \quad (2.119)$$

Из константы равновесия образования активированного комплекса

$$K_C^* = \frac{C_R^*}{C_A C_B C_L}$$

находим, что

$$C_R^* = K_C^* C_A C_B C_L \quad (2.120)$$

В любой момент времени исходная концентрация катализатора равна сумме концентраций непрореагировавшего катализатора  $C_L$  (именно он и находится в равновесии с активированным комплексом) и связанного катализатора, который входит в активированный комплекс  $C_R^* : C_{L,0} = C_L + C_R^*$ , откуда  $C_L = C_{L,0} - C_R^*$ .

После подстановки в уравнение (2.120) получим

$$C_R^* = K_C^* C_A C_B C_{L,0} - K_C^* C_A C_B C_R^*$$

Отсюда

$$C_R^* = \frac{K_C^* C_A C_B}{1 + K_C^* C_A C_B} \cdot C_{K,0}$$

Эту концентрацию подставляем в уравнение для скорости реакции (2.119):

$$v = k^* \frac{K_C^* C_A C_B}{1 + K_C^* C_A C_B} \cdot C_{K,0}$$

Полученное уравнение показывает, что скорость гомогенно-каталитической реакции пропорциональна начальной концентрации катализатора.

Последнее уравнение свидетельствует также о том, что катализатор может изменять порядок реакции. В самом деле, если  $K_C^*$  мала, то  $1 + K_C^* C_A C_B \cong 1$  и, тогда,  $\nu = k \cdot C_A C_B C_{K,0}$  или  $\nu = k' \cdot C_A C_B$ . Таким образом,  $n_A=1$ ;  $n_B=1$ ;  $\Sigma n=2$ , то есть реакция имеет второй порядок.

Если, наоборот,  $K_C^*$  велика, то  $1 + K_C^* C_A C_B = K_C^* C_A C_B$  и тогда

$$\nu = k \frac{C_{K,0}}{k^*} = k''.$$

В этом случае  $n_A=0$ ;  $n_B=0$ ;  $\Sigma n=0$ , то есть реакция протекает по механизму реакции нулевого порядка.

В промежутке между крайними случаями ( $K_C^*$  мала или  $K_C^*$  велика) реакция может иметь дробный порядок.

### 2.6.2. Гетерогенный катализ

Гетерогенная каталитическая реакция протекает между исходными газообразными или растворенными веществами на поверхности твердого катализатора. Каталитический процесс на твердом катализаторе можно представить состоящим из пяти стадий:

- 1) подход реагирующих веществ к поверхности катализатора;
- 2) адсорбция на поверхности катализатора;
- 3) химическое взаимодействие;
- 4) десорбция продуктов с поверхности;
- 5) отвод продуктов от катализатора в объем газа или раствора.

Каждая из этих стадий может быть лимитирующей, как это отмечалось при рассмотрении кинетики гетерогенных реакций. Если скорость диффузии (подход реагирующих веществ или отвод продуктов)

оказывалась самой медленной, то с помощью закона Фика выведено кинетическое уравнение первого порядка (2.106). Также известно, что кинетическое уравнение нулевого порядка (2.107) пригодно в случае, если лимитирующей стадией является химическая реакция на поверхности катализатора. Следует подробнее остановиться на явлении адсорбции, когда от скорости адсорбции или десорбции зависит скорость всей гетерогенной каталитической реакции. Ранее при изучении поверхностных явлений в системе твердое тело-газ было получено уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kp}{1+kp} \quad \text{или} \quad \Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kc}{1+kc}.$$

Анализ этого уравнения показал, что при невысоком давлении или концентрации адсорбция пропорциональна концентрации в первой степени, а при высоких величинах давления или концентрации адсорбция не зависит от концентрации, является постоянной величиной. В промежуточной области давлений или концентраций адсорбция зависит от концентрации в дробной степени.

Если адсорбция является определяющей стадией процесса в целом, то скорость реакции должна быть пропорциональна поверхностной концентрации ( $\Gamma$ ). Следовательно, при малых давлениях или концентрациях реакция будет иметь первый порядок, при высоких – нулевой, а в промежуточной области давлений или концентраций – дробный.

Изменение порядка и энергии активации в зависимости от условий протекания реакции можно проиллюстрировать на примере разложения йодистого водорода. Если реакция  $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$  протекает в объеме (и далека от условий равновесия), она имеет второй порядок и энергию активации, равную 170 кДж/моль. Если эта реакция протекает на поверхности золота, ее порядок понижается до нуля, а энергия активации

до 100 кДж/моль. При замене золота на платину порядок реакции становится равным единице, а энергия активации – 60 кДж/моль.

В качестве примера гетерогенно-каталитической реакции дробного порядка можно привести разложение сурьмянистого водорода (стибина) на поверхности сурьмы. Эта реакция протекает уже при комнатной температуре и имеет порядок, равный 0,6.

Как и при гомогенном катализе, ускорение реакций при гетерогенном катализе следует объяснять понижением энергии активации (рис. 2.23)  $\Delta E_{\text{кат}}$  относительно  $\Delta E_1$  – энергии активации гомогенной некаталитической реакции.

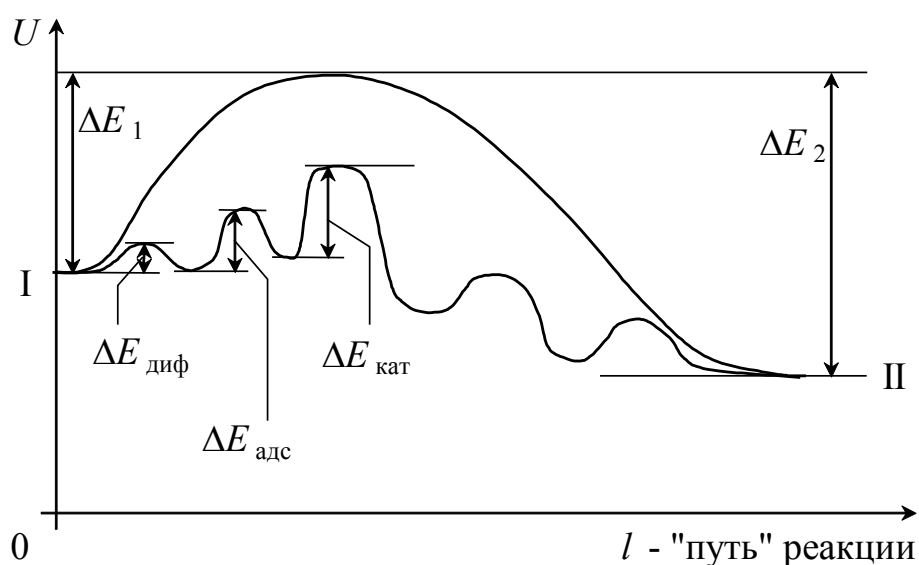


Рис. 2.23. Энергетический профиль «пути» гетерогенной каталитической реакции.  $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  – энергии активации прямой и обратной гомогенной некаталитической реакции;  $\Delta E_{\text{диф}}$ ,  $\Delta E_{\text{адс}}$ ,  $\Delta E_{\text{кат}}$  – энергии активации отдельных стадий гетерогенной каталитической реакции (диффузии, адсорбции, химического взаимодействия)

### 2.6.3. Автокатализ

Если катализатором является один из продуктов реакции, то такая реакция называется автокаталитической. Тогда по мере накопления этого продукта скорость реакции будет резко увеличиваться. Например,

скорость реакции гидролиза уксусно-метилового эфира увеличивается под действием уксусной кислоты – продукта реакции, являющегося ее катализатором:



Автокаталитическая реакция обнаруживает следующие особенности протекания во времени. В начальный период скорость реакции очень мала и часто почти не отличается от нуля. Этот скрытый период реакции, когда реагенты приведены в контакт, но продукт реакции практически не образуется, получил название периода индукции. За периодом индукции следует период резкого увеличения скорости реакции до максимума, после чего следует уменьшение скорости вследствие истощения реакционной смеси (рис. 2.24).

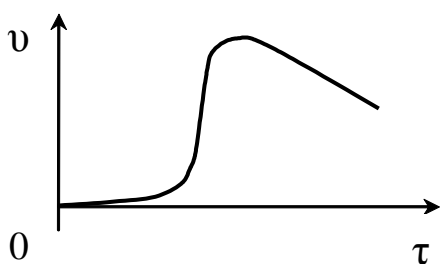


Рис. 2.24. Зависимость скорости автокаталитической реакции от времени

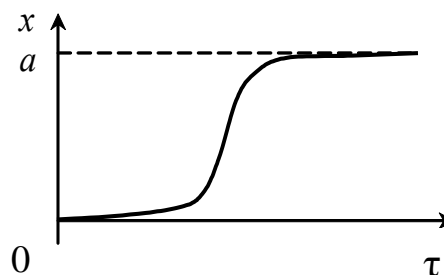


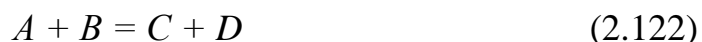
Рис. 2.25. Изменение количества прореагировавшего вещества со временем,  $a$  – начальное количество вещества

Количество прореагировавшего вещества меняется со временем по кривой, изображенной на рис. 2.25. Следует отметить, что время, отвечающее перегибу кривой на рис. 2.25, совпадает со временем, на которое приходится максимум скорости реакции на рис. 2.24.

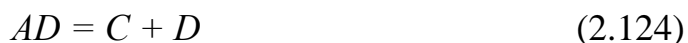
Чем обусловлен период индукции? В начале реакции ее продукт (а именно он, как катализатор, ускоряет реакцию) отсутствует. Если реакция имеет только каталитический путь, она вообще протекать не будет. Для начала реакции необходима добавка катализатора (ее обычно называют затравкой). Если реакция способна протекать по некаталитическому пути,

ее скорость будет мала, пока не образуется хотя бы небольшое количество продукта. После этого под действием катализатора скорость реакции резко возрастает.

Объясним теперь наличие максимума у скорости реакции и определим его параметры. С этой целью рассмотрим бимолекулярную реакцию между веществами  $A$  и  $B$ , записав ее в общем виде как



Будем считать, что продукт  $D$  является катализатором. Так как действие катализатора проявляется в образовании промежуточного соединения, можно предположить, что реакция протекает по следующему механизму:



Поскольку вещество  $AD$  является нестойким промежуточным соединением, к нему можно применить принцип стационарных концентраций, из которого следует, что скорости указанных стадий одинаковы. Будем вычислять скорость реакции по скорости первой стадии

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A C_D. \quad (2.125)$$

Записанное уравнение объясняет, почему скорость реакции в начальный период будет очень мала. Действительно, если  $C_D = 0$ , то и  $v = 0$ , т.е. реакция не может начаться. Для начала реакции необходимо, чтобы концентрация вещества  $D$  отличалась от нуля. Это означает, что реакция нуждается в заправке – небольшой порции вещества-катализатора.

Если же реакция начинается без заправки – это означает, что у нее есть еще и некаталитический механизм протекания. В этом случае она будет иметь ярко выраженный период индукции, связанный с накоплением продукта-катализатора. Но и в этом случае период индукции можно сократить, добавив к реагентам заправку (малое количество катализатора).

Определим теперь параметры максимума скорости. Запишем уравнение (2.24) через количество прореагировавшего вещества. После преобразований (см. раздел 2.1.3) получим

$$v = k(a-x) \cdot (d+x), \quad (2.126)$$

где  $k=k'/V$ ,  $V$  – объем реакционной смеси,  $d$  – начальное количество продукта-катализатора ( $D$ ).

Из последнего уравнения видно, что скорость реакции будет иметь максимум, поскольку по мере протекания реакции количество вещества  $D$  увеличивается, а количество вещества  $A$  уменьшается. Определим параметры экстремального состояния, воспользовавшись условием

$$dv/dx = 0, \quad \text{когда} \quad x = x_m,$$

где  $x_m$  – количество прореагировавшего вещества  $A$ , отвечающее максимуму скорости реакции.

Взяв производную от (2.126), получим

$$x_m = (a - d)/2$$

Если в начальный момент продукт-катализатор отсутствует (затравка не вносится), то  $C_d = 0$  и, следовательно,

$$x_m = a/2;$$

$$v_m = k \cdot a/4.$$

Но количество прореагировавшего вещества, равное половине от исходного, соответствует периоду полураспада. Таким образом, максимум скорости автокаталитической реакции приходится на время, равное периоду полураспада.

Убедимся, что перегиб кривой на рис. 2.25 также наблюдается в момент времени, равный периоду полураспада. Действительно, при  $\tau = \tau_{1/2}$

$$\frac{dv}{d\tau} = 0. \quad \text{Но} \quad v = \frac{dx}{V \cdot d\tau}, \quad \text{следовательно,} \quad \frac{dv}{d\tau} = \frac{1}{V} \frac{d^2x}{d\tau^2} = 0, \quad \text{что является}$$

признаком наличия у кривой точки перегиба.



### 3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимией называют раздел физической химии, в котором исследуются процессы превращения энергии химической реакции в электрическую и наоборот – электрической энергии в химическую. В электрохимии устанавливается связь между химическими характеристиками процесса и электрическими параметрами: силой тока, напряженностью поля, разностью потенциалов. Изучаемое электрохимическое явление совершается при участии двойного электрического слоя на границе раздела двух фаз и связано с изменением химического состава на поверхности раздела. Рассматриваются электрохимические явления на границе твердого металлического электрода с водным раствором вещества, диссоциирующего на ионы. Такие вещества, которые распадаются на ионы и переносят электричество вследствие движения ионов, называются электролитами. Для краткости называют электролитом и раствор, проводящий ток. Положительно заряженные ионы (катионы) движутся к отрицательному электроду (катоде), а отрицательно заряженные (анионы) – к положительному электроду (аноду). На катоде электроны переходят от электрода к иону (происходит процесс восстановления), а на аноде – от иона к электроду (процесс окисления). Совокупность двух электрохимических реакций, из которых одна протекает на катоде, а другая – на аноде, дает химическую реакцию электролиза или реакцию, протекающую в гальваническом элементе.

Фарадей установил в 1833 г. два закона электролиза. По первому из них массы веществ, превращенных при электролизе, пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит. Согласно второму закону, при прохождении одного и того же количества

электричества через различные электролиты массы различных веществ, выделяющихся из раствора, пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ. Химическим эквивалентом называется масса вещества, численно равная молекулярной массе, деленной на валентность или на изменение валентности ионов вещества. Из законов Фарадея следует, что для выделения или превращения с помощью тока одного грамм-эквивалента любого вещества необходимо всегда одно и то же количество электричества, называемое числом Фарадея или фарадеем. Эта величина количества электричества, перенесенного одним грамм-эквивалентом ионов любого вида, обозначается через  $F$  и составляет приблизительно 96500 кулонов.

Электрохимия является теоретической основой для разработки важных технических процессов – электролиза и гальванотехники, создания химических источников тока – гальванических элементов и аккумуляторов, для изучения коррозии.

### 3.1. Электролиты

Основной характеристикой процесса диссоциации является степень электролитической диссоциации  $\alpha$ , равная отношению количества вещества, распавшегося на ионы, к общему количеству вещества, введенного в раствор. Степень диссоциации может изменяться от нуля, что означает отсутствие диссоциации, до единицы (полная диссоциация).

Применив закон действия масс к процессу электролитической диссоциации:  $KA = K^+ + A^-$ , получают при равновесии

$$K_D = \frac{C_{K^+} C_{A^-}}{C_{KA}}, \quad (3.1)$$

где  $C_{K^+}$ ,  $C_{A^-}$  и  $C_{KA}$  – концентрации катионов, анионов и молекул  $KA$ . Константа диссоциации  $K_D$  зависит от температуры. Выражают

концентрации  $C_{KA}$ ,  $C_{K^+}$  и  $C_{A^-}$  через количества ионов  $K^+$ ,  $A^-$  и молекул  $KA$ . Для данного процесса диссоциации при ее степени, равной  $\alpha$ , из одного моля вещества  $KA$  образуется  $\alpha$  грамм-ионов  $K^+$  и  $A^-$ . Оставшаяся часть непродиссоциировавшего вещества  $KA$  равна  $(1 - \alpha)$ . Концентрацию ионов  $K^+$ ,  $A^-$  и молекул  $KA$  вычисляют соответственно через  $\frac{\alpha}{V}$  и  $\frac{1-\alpha}{V}$ , где  $V$  – объем электролита, содержащего 1 моль вещества. Выражение константы диссоциации находят через количества ионов, молекул и степень диссоциации

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}. \quad (3.2)$$

Уравнение (3.2) обычно называют законом разведения Оствальда, который связывает константу диссоциации со степенью диссоциации. Из уравнения (3.2) следует, что с увеличением объема электролита, то есть с увеличением разбавления, степень диссоциации должна возрасти. Максимальную величину, равную единице, степень диссоциации имеет в бесконечно разбавленном растворе.

Изложенные представления об электролитической диссоциации являются основными положениями ее теории, предложенной С. Аррениусом в 1887 г.

По величине степени диссоциации электролиты делят на слабые и сильные. Принято считать электролиты слабыми, если степень диссоциации вещества в растворе мала, и сильными, если  $\alpha$  близка к единице. Для слабых электролитов при изменении концентрации не меняется константа диссоциации, что соответствует теории Аррениуса. Для сильных электролитов константа диссоциации меняется при изменении концентрации, то есть не является константой. Наряду с этим и степень диссоциации сильного электролита, определенная разными способами (измерением осмотического давления, давления пара над

раствором или измерением электропроводности), имеет различные величины.

Для объяснения свойств сильных электролитов П. Дебаем и Э. Гюккелем в 1912-1925 гг. была разработана теория, по которой в растворах сильных электролитов при небольших концентрациях раствора электролит полностью диссоциирован на ионы ( $\alpha=1$ ). В отличие от теории Аррениуса в данном случае обращается внимание на электростатическое взаимодействие ионов. Электростатические силы между ионами в растворе проявляются на больших расстояниях, поэтому даже в разбавленном растворе, где количество ионов невелико, распределение их носит упорядоченный характер. Электростатические силы стремятся создать такое распределение, при котором каждый ион был бы окружен только ионами противоположного знака, но тепловое движение ионов этому противодействует и приводит к беспорядочному распределению. В результате вокруг ионов образуются своеобразные атмосферы, в которых преобладают ионы противоположного знака по сравнению с центральным ионом.

Поскольку любой из ионов может быть выбран в качестве центрального, когда радиус ионной атмосферы велик, то атмосферы соседних ионов будут влиять одна на другую. Это должно приводить к уменьшению свободы движения ионов, поэтому свойство сильных электролитов, в частности электропроводность, не может однозначно определяться концентрацией ионов.

В дальнейшем понятие о степени электролитической диссоциации будет формально применяться при рассмотрении и слабых, и сильных электролитов. Следует, однако, иметь в виду, что найденное значение  $\alpha$ , относящееся к слабым электролитам, будет истинной степенью диссоциации, а относящееся к сильным электролитам – кажущейся степенью диссоциации.

### 3.1.1. Механизм переноса электричества в электролитах

Рассмотрим движение ионов в растворе при прохождении электрического тока.

И. Гитторф в 1854 г. предложил упрощенную схему движения ионов в процессе электролиза. Пусть, сосуд, в котором происходит электролиз, разделен на три части пористыми перегородками (см. рис. 3.1). Представим электролит в виде цепочки катионов (+) и анионов (-), которые в отсутствие тока неподвижны (схема а). Начальные концентрации ионов  $C_0$  одинаковы во всех частях сосуда – по 4

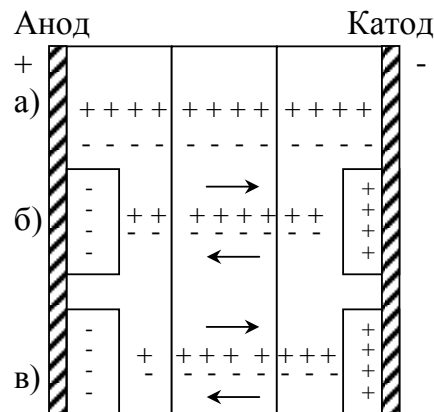


Рис. 3.1. Схема переноса электричества ионами (по Гитторфу)

грамм-эквивалента. Если пропустить через электролит четыре фарадея электричества, то на катоде и аноде разрядится по четыре грамм-эквивалента каждого сорта ионов согласно закону Фарадея. При равных скоростях катионов и анионов (схема б) каждый сорт ионов перенесет в растворе по два фарадея. Цепочка катионов сместится к катоду на два грамм-иона, а цепочка анионов – к аноду тоже на два грамм-иона.

При непродолжительном электролизе концентрация раствора в среднем отделении сосуда не изменяется, но по мере исчезновения ионов из катодного и анодного пространств в них соответственно изменяются концентрации. Под влиянием тока из анодного отделения убывает столько же катионов, сколько анионов – из катодного. Эти анионы и катионы выделяются (разряжаются) на электродах, и концентрационные изменения в католите и анолите будут одинаковы.

Картина будет иной, если скорость катиона  $u$  не равна скорости аниона  $v$ , например,  $u=3v$ . Тогда катионами будет перенесено три фарадея, а анионами – один фарадей. Поскольку скорость катионов в три раза

больше скорости анионов, то за один и тот же промежуток времени катионы пройдут путь втрое больший, чем анионы, то есть в католит перейдет втрое больше катионов, чем в анолит – анионов (схема в). Разряжается же на катоде и на аноде одинаковое количество ионов – по четыре грамм-эквивалента. Изменение концентрации в анолите  $\Delta C_A$  будет таково: разряжается на аноде четыре грамм-эквивалента анионов, а прибавляется в анолит один грамм-эквивалент –  $\Delta C_A = C_0 - C_A = 3$  г-экв. Здесь  $C_0$  – начальная концентрация раствора или концентрация электролита в среднем отделении (4 г-экв.), а  $C_A$  – концентрация анолита после пропускания тока через раствор. Соответствующее изменение концентрации в католите произойдет за счет прибавления в католит трех грамм-эквивалентов и выделения на катоде четырех грамм-эквивалентов катионов:  $\Delta C_K = C_0 - C_K = 1$  г-экв., где  $C_K$  – концентрация католита после пропускания тока.

Следовательно, концентрационные изменения в приэлектродных слоях обратно пропорциональны скоростям движения отдельных ионов (правило Гитторфа)

$$\frac{\Delta C_A}{\Delta C_K} = \frac{u}{v}. \quad (3.3)$$

Гитторфом было предложено оценивать долю участия катионов и анионов в переносе электричества с помощью чисел переноса:  $t_K$  и  $t_A$ .

Общее количество электричества, прошедшего через раствор, соответствует общему изменению концентрации ( $\Delta C_K + \Delta C_A$ ). Очевидно, что число переноса катионов равно

$$t_K = \frac{\Delta C_A}{\Delta C_K + \Delta C_A} = \frac{u}{u + v}, \quad (3.4)$$

число переноса анионов

$$t_A = \frac{\Delta C_K}{\Delta C_K + \Delta C_A} = \frac{v}{u + v}, \quad (3.5)$$

откуда получают

$$\frac{t_K}{t_A} = \frac{u}{v}, \quad t_K + t_A = 1. \quad (3.6)$$

Экспериментально числа переноса определяются по изменению концентраций католита и анолита или по сдвигу границы раздела двух растворов разных электролитов, что можно установить визуально, если один из растворов содержит окрашенный ион. Найденные по формулам (3.4) и (3.5) величины чисел переноса носят название кажущихся и отличаются от истинных чисел переноса тем, что общее изменение концентрации ( $\Delta C_K + \Delta C_A$ ) связывается с движением ионов, которые переносят электричество. Известно, что ионы в растворе сольватированы и при перемещении несут с собой некоторое количество растворителя. Так как катионы и анионы сольватированы в различной степени, то ионы одного знака уносят с собой из приэлектродного отделения иное количество растворителя, чем его приносят ионы другого знака. Перенос растворителя может быть учтен добавлением в раствор неэлектролита (сахара, мочевины) и определением изменения его концентрации в католите и анолите. Поправка, приводящая к пересчету кажущихся чисел переноса на истинные, составляет незначительную величину в разбавленном растворе, но становится существенной по мере увеличения концентрации электролита.

### 3.1.2. Электропроводность электролитов

Сопротивление проводника пропорционально его длине  $l$  и обратно пропорционально площади сечения  $S$ :

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (3.7)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление. В электрохимии пользуются обратной величиной – удельной электропроводностью

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \quad (3.8)$$

измеряемой в  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Для определения удельной электропроводности нужно измерить сопротивление раствора  $R$  в сосуде, боковые стенки которого являются электродами сечением  $S$  на расстоянии  $l$ . Первоначально такие определения удельной электропроводности были выполнены для некоторых водных растворов электролитов, например, хлористого калия. В настоящее время используют более простые сосуды – стаканы с электролитом, в которые опускают закрепленные в крышке электроды произвольного сечения на любом расстоянии между ними.

Вначале измеряют сопротивление раствора  $R_1$ , удельное сопротивление  $\rho_1$  которого известно. Отношение  $R_1/\rho_1$  зависит от площади электродов, расстояния между электродами, расположения электродов, от объема электролита и является постоянной сосуда

$$K = \frac{R_1}{\rho_1}. \quad (3.9)$$

Затем заменяют раствор в сосуде на исследуемый и снова измеряют сопротивление –  $R_2$ . Очевидно, что из (3.9) и (3.8)

$$\rho_2 = \frac{R_2}{K} \quad \text{и} \quad \chi = \frac{K}{R_2}. \quad (3.10)$$

Измерение сопротивления  $R$  производится с помощью моста сопротивления, питаемого переменным током высокой частоты для того, чтобы избежать электролиза при пропускании постоянного тока. Схема моста приведена на рис. 3.2.



Сопротивления  $R_A$ ,  $R_B$  и  $R_M$  подбирают таким образом, чтобы ток отсутствовал в диагонали моста  $CD$ . При этом мост оказывается сбалансированным:  $\frac{R_X}{R_A} = \frac{R_M}{R_B}$ , откуда

$$R_X = R_M \frac{R_A}{R_B}, \text{ при } R_A = R_B \text{ и } R_X = R_M, \text{ то}$$

есть измеряемое сопротивление равно сопротивлению магазина.

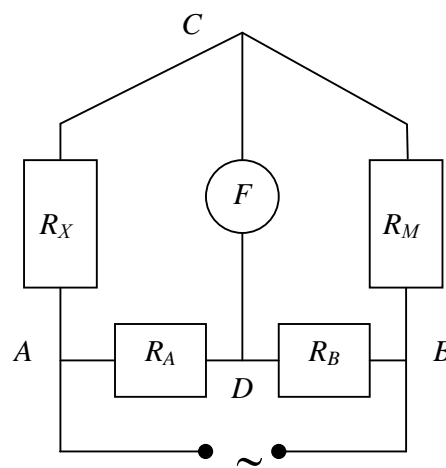


Рис. 3.2. Мостовая схема для определения электропроводности

### 3.1.3. Удельная электропроводность

Для вывода формулы, определяющей электропроводность электролитов, полагаем, что электролит заполняет стеклянную трубку сечением  $S$ . На некотором расстоянии по длине трубки расположены электроды. При включении тока в трубке создается поле, напряженность которого  $E$  принимаем равной 1 В/м. Допускаем, что катионы под действием поля движутся со скоростью  $u$ , а анионы – со скоростью  $v$ . Обозначаем концентрацию раствора через  $C$ , г-экв/м<sup>3</sup>. Если степень диссоциации равна  $\alpha$ , то концентрация ионов каждого сорта равна  $\alpha$  при одинаковой валентности катионов и анионов.

Находим число грамм-эквивалентов ионов, проходящих в 1 секунду через поперечное сечение трубки. При скорости катионов  $u$  за 1 с они пройдут расстояние, равное  $u$ , то есть через поперечное сечение трубки пройдут катионы, содержащиеся в объеме  $S \cdot u$ , и соответственно – анионы, содержащиеся в объеме  $S \cdot v$ . Число грамм-эквивалентов катионов и анионов, которое содержится в этих объемах, очевидно, составит  $S \cdot u \cdot \alpha \cdot C$  и  $S \cdot v \cdot \alpha \cdot C$ . Один грамм-эквивалент ионов переносит один фарадей (F),

следовательно, в 1 секунду через сечение  $S$  катионы перенесут  $S \cdot u \cdot \alpha \cdot C \cdot F$  кулонов, а анионы за это же время  $S \cdot v \cdot \alpha \cdot C \cdot F$ . Сила тока измеряется числом кулонов в секунду. Поэтому переход катионов через сечение  $S$  отвечает некоторой силе тока, вызванной движением катионов,

$$i_K = S \cdot u \cdot \alpha C \cdot F,$$

а переход анионов – силе тока, вызванной движением анионов,

$$i_A = S \cdot v \cdot \alpha C \cdot F.$$

Катионы и анионы, имея противоположные знаки заряда и двигаясь навстречу друг другу, вызывают общий ток

$$i = i_K + i_A = S \cdot \alpha C \cdot F \cdot (u + v). \quad (3.11)$$

По закону Ома ток  $i$  равен отношению падения напряжения  $E$  к сопротивлению  $R$ :

$$i = \frac{E}{R}. \quad (3.12)$$

Если электролит помещен между электродами, расположенными на расстоянии 1 м и имеющими площадь сечения  $S$ , равную 1 м<sup>2</sup>, то сопротивление электролита  $\rho$  является удельным, а обратная величина (3.8) – удельной электропроводностью  $\chi$ . Ее находим из соотношений (3.11) и (3.12) при  $E=1$  В/м

$$\chi = \alpha C \cdot F \cdot (u + v). \quad (3.13)$$

Из этого соотношения следует, что удельная электропроводность зависит от числа ионов в единице объема, которое, в свою очередь, определяется концентрацией и степенью диссоциации. Обе эти величины по-разному изменяются с изменением разбавления раствора: при увеличении разбавления (добавлением растворителя) повышается степень диссоциации, но падает концентрация.

Для слабых электролитов повышение степени диссоциации при разбавлении невелико, а концентрация при этом падает и удельная электропроводность уменьшается.

Для сильных электролитов кажущаяся степень диссоциации вследствие ослабления электростатического взаимодействия между ионами при разбавлении повышается быстрее, чем падает концентрация, поэтому вначале при разбавлении удельная электропроводность увеличивается. Когда кажущаяся степень диссоциации приближается к предельному значению, равному единице, дальнейшее разбавление раствора будет сопровождаться уменьшением удельной электропроводности. Таким образом, зависимость удельной электропроводности от разбавления для сильных электролитов имеет максимум (см. рис. 3.3).

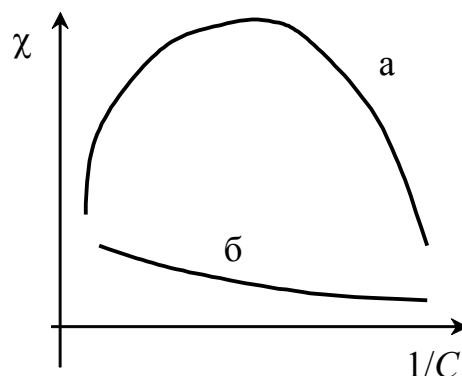


Рис. 3.3. Удельная электропроводность (а – сильных, б – слабых) электролитов

### 3.1.4. Эквивалентная электропроводность

Ввиду того, что зависимость удельной электропроводности от концентрации (или разбавления) неоднозначна, в электрохимии пользуются понятием эквивалентной электропроводности, предложенной Э. Ленцем в 1887 г. Эквивалентной электропроводностью  $\lambda$  называют электропроводность такого объема раствора, в котором содержится один грамм-эквивалент электролита, заключенного между электродами соответствующей поверхности на расстоянии 1 м,

$$\lambda = \frac{\chi}{C} = \alpha F \cdot (u + v). \quad (3.14)$$

Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления определяется изменением степени диссоциации, следовательно, с увеличением разбавления эквивалентная электропроводность

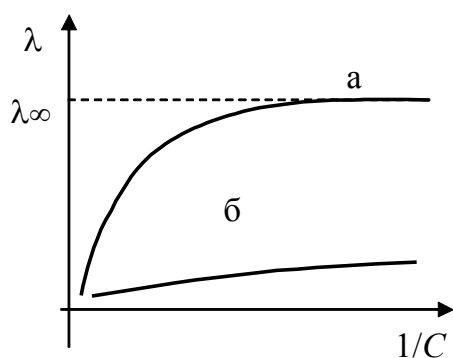


Рис. 3.4. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов (а – сильных; б – слабых) электролитов от разбавления

увеличивается, достигая предельного значения при бесконечно большом разбавлении для сильных электролитов (см. рис. 3.4).

$$\lambda_{\infty} = F \cdot (u + v) = U + \vartheta. \quad (3.15)$$

Здесь  $U$  и  $\vartheta$  – подвижности ионов, равные произведению числа Фарадея на абсолютные скорости движения ионов при бесконечно большом разбавлении и напряженности поля 1 В/м.

Подвижность ионов можно определить с помощью чисел переноса (3.4) и (3.5):

$$F \cdot u = t_K F \cdot (u + v); \quad U = t_K \cdot \lambda_{\infty}. \quad (3.16)$$

$$F \cdot v = t_A F \cdot (u + v); \quad \vartheta = t_A \cdot \lambda_{\infty}. \quad (3.17)$$

Для нахождения предельного значения эквивалентной электропроводности  $\lambda_{\infty}$  определяют эквивалентную электропроводность  $\lambda$  для ряда последовательно убывающих концентраций, наносят эти величины  $\lambda$  на график и экстраполяцией находят  $\lambda_{\infty}$ . На графике зависимости  $\lambda$  от концентрации для сильных электролитов обычно получается прямая линия, если по оси абсцисс откладывается  $\sqrt{C}$ .

Для слабых электролитов эквивалентная электропроводность монотонно увеличивается с разбавлением электролита и ее предельное значение  $\lambda_{\infty}$  не может быть определено экстраполяцией опытных данных величины  $\lambda$ . В этом случае пользуются соотношением (3.15), вычисляя подвижности катиона и аниона слабого электролита через предельные величины эквивалентной электропроводности сильных электролитов, если катионом одного из них является катион слабого электролита и анионом другого сильного электролита служит анион исследуемого слабого

электролита. Например, уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$  является слабым электролитом, диссоциирующим на катион  $\text{H}^+$  и анион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Предельная величина эквивалентной электропроводности уксусной кислоты

$$\lambda_{\infty} = U_{\text{H}^+} + \mathfrak{G}_{\text{CH}_3\text{COO}^-}. \quad (3.18)$$

Выбирают два сильных электролита  $\text{HCl}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , в состав которых входят катион водорода и анион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Определяют предельные значения эквивалентной электропроводности этих сильных электролитов:

$$\lambda'_{\infty} = U_{\text{H}^+} + \mathfrak{G}_{\text{Cl}^-}. \quad (3.19)$$

$$\lambda''_{\infty} = U_{\text{Na}^+} + \mathfrak{G}_{\text{CH}_3\text{COO}^-}. \quad (3.20)$$

Дополнительно находят предельную величину эквивалентной электропроводности сильного электролита, содержащего анион и катион сильных электролитов, то есть хлорида натрия:

$$\lambda'''_{\infty} = U_{\text{Na}^+} + U_{\text{Cl}^-}. \quad (3.21)$$

Следовательно, предельное значение эквивалентной электропроводности уксусной кислоты (3.18) оказывается равным

$$\lambda_{\infty} = \lambda'_{\infty} + \lambda''_{\infty} - \lambda'''_{\infty}. \quad (3.22)$$

Отношение эквивалентной электропроводности при данном разбавлении к ее предельному значению  $\lambda_{\infty}$  для слабых электролитов соответствует степени диссоциации

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (3.23)$$

а для сильных электролитов это отношение равно коэффициенту электропроводности или кажущейся степени диссоциации

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (3.24)$$

Электропроводность электролитов зависит от температуры; с повышением температуры увеличивается как удельная, так и эквивалентная электропроводность, что объясняется изменением вязкости раствора. Связь между электропроводностью  $\lambda_{\infty}$  и вязкостью электролита  $\eta$  передается правилом Л.В. Писаржевского (1905 г.)

$$\lambda_{\infty} \cdot \eta = \text{const.} \quad (3.25)$$

При изменении температуры изменяются  $\lambda_{\infty}$  и  $\eta$ , но их произведение остается постоянным.

### 3.2. Термодинамика гальванического элемента

До сих пор рассматривался перенос электричества через электролит, вызванный внешним источником тока. На электродах, между которыми заключен электролит, при этом осуществлялись электрохимические реакции окисления и восстановления вследствие отвода или поступления к электроду электронов от внешнего источника тока.

Теперь рассмотрим устройства, называемые гальваническими элементами, которые служат источником электрического тока за счет электрохимических реакций, протекающих в этих устройствах. Простейший гальванический элемент можно представить состоящим из двух разных металлических электродов, опущенных в электролиты, содержащие ионы этих металлов и соединенные электролитом.

Если подключить к электродам металлический проводник, то по нему будет проходить ток вследствие возникшей разности потенциалов и протекающих реакций на электродах. При размыкании цепи ток прерывается и реакции на электродах достигают состояния равновесия.

При соприкосновении металлического электрода с раствором, содержащим ионы данного металла, между металлом и раствором происходит обмен ионами металла. Соотношение скоростей перехода

ионов из металла в раствор и обратно зависит от концентрации ионов металла в растворе. Допустим, что при малой концентрации преобладает переход ионов из металла в раствор. На поверхности металла создается отрицательный заряд за счет избыточных электронов. Перешедшие в раствор ионы металла определяют положительный заряд раствора, поскольку число катионов теперь будет превышать число анионов в растворе.

Электростатическими силами притяжения между отрицательно заряженной поверхностью металла и положительно заряженными ионами металла в растворе ионы удерживаются у самой поверхности металла. На границе раздела металл-раствор образуется двойной электрический слой, который подобен плоскому конденсатору. Слой ионов в растворе у поверхности металла представляет положительную обкладку, а сама поверхность металла – отрицательную обкладку конденсатора.

При большей концентрации ионов в растворе может произойти преимущественный переход ионов из раствора на поверхность металла. В этом случае положительную обкладку двойного электрического слоя образуют ионы металла, выделившиеся на электроде, а отрицательную – оставшиеся в растворе избыточные анионы.

Вследствие различных знаков заряда поверхности металла и раствора между ними возникает скачок потенциала, называемый электродным потенциалом.

### **3.2.1. Зависимость электродного потенциала от концентрации раствора**

Рассмотрим равновесное состояние между металлом – электродом и раствором его ионов  $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + n e$ , которое характеризуется равенством скоростей перехода ионов из металла в раствор и из раствора

на поверхность металла. Равновесие между металлом и раствором его ионов отличается от описанного ранее и относящегося к переходу незаряженных частиц, например, к распределению вещества между двумя жидкостями. Химические потенциалы ионов металла в кристаллической решетке и в растворе не могут быть равными, потому что равновесие в системе металл-раствор, называемое мембранным, характеризуется появлением добавочного фактора – равновесного электродного потенциала. Разность химических потенциалов компенсируется работой, которая должна быть затрачена для переноса из металла в раствор одного грамм-иона металла, имеющего заряд  $n \cdot F$ , против электродного потенциала  $\varphi$  и равна произведению

$$\varphi \cdot n \cdot F = \mu_{Me^{n+}} - \mu_{Me}. \quad (3.26)$$

Подставляя значения химических потенциалов металла  $\mu_{Me}$  и его ионов в растворе  $\mu_{Me^{n+}}$ , получаем соответствующее выражение:

$$\varphi \cdot n \cdot F = \mu^\circ(T)_{Me^{n+}} + RT \ln a_{Me^{n+}} - \mu^\circ(T)_{Me} - RT \ln a_{Me}. \quad (3.27)$$

Для чистого металла активность принимаем равной единице  $a_{Me}=1$ , поэтому последнее слагаемое (3.27) обращается в нуль. Отсюда находят значение

$$\varphi = \frac{\mu^\circ(T)_{Me^{n+}} - \mu^\circ(T)_{Me}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}.$$

При активности ионов металла в растворе, равной единице,

$$\varphi^\circ = \frac{\mu^\circ(T)_{Me^{n+}} - \mu^\circ(T)_{Me}}{nF}.$$

Здесь  $\varphi^\circ$  – стандартный электродный потенциал, постоянная величина для данных металла и растворителя при определенной температуре.

Получаем уравнение электродного потенциала Нернста (1888 г.)

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}. \quad (3.28)$$

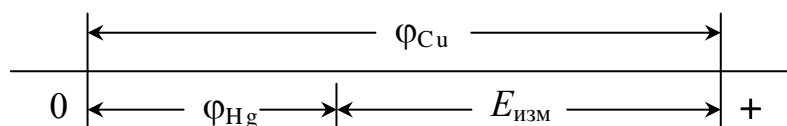


В связи с тем, что рассчитать значение химического потенциала невозможно, нельзя вычислить и абсолютную величину электродного потенциала, а также измерить его величину в двойном электрическом слое, поэтому его отсчитывают относительно потенциала некоторого электрода сравнения, условно принятого за нуль. Таким электродом сравнения является стандартный водородный электрод; в нем газообразный водород находится при давлении 1 атм и насыщает платиновый электрод, погруженный в раствор с ионами водорода, активность которых равна единице.

Электродный потенциал  $\varphi$ , отсчитанный от условного нуля, называется собственным потенциалом металла, а его величина  $\varphi^\circ$  при активности ионов металла в растворе, равной единице – стандартным электродным потенциалом данного металла.

Измерение электродного потенциала сводится, таким образом, к измерению разности потенциалов или электродвижущей силы гальванического элемента, составленного из изучаемого и стандартного водородного электрода.

Работая с водородным электродом, необходимо соблюдать ряд предосторожностей. Более простым в обращении является каломельный электрод сравнения, который состоит из ртутного электрода в растворе хлорида калия, насыщенного каломелью  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Потенциал каломельного электрода относительно водородного электрода точно известен: в насыщенном растворе хлорида калия  $\varphi_{\text{Hg}} = 0,244$  В. Для сопоставления измеренной электродвижущей силы элемента, например, из медного и каломельного электродов с собственным потенциалом  $\varphi_{\text{Cu}}$  воспользуемся следующей схемой:



Отсюда следует, что

$$E_{\text{изм}} = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Hg}}.$$

Следовательно, электроды сравнения могут быть разнообразными для различных исследуемых систем, предварительно следует лишь определить их потенциал относительно водородного электрода.

### 3.2.2. Компенсационный метод измерения электродвижущей силы гальванического элемента

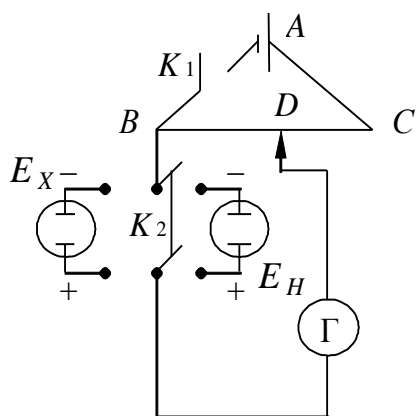


Рис. 3.5. Схема измерения электродвижущей силы компенсационным методом

Если подключить к гальваническому элементу прибор для измерения разности потенциалов, то равновесие между электродами и раствором нарушится за счет прохождения тока через прибор и гальванический элемент. Измеренная разность потенциалов окажется меньше равновесной электродвижущей силы. Поэтому гальванический элемент включается последовательно с внешним источником питания, например, аккумулятором, разность потенциалов которого подбирается так, чтобы ток в цепи отсутствовал. Тогда внешняя разность потенциалов будет компенсировать электродвижущую силу гальванического элемента. Схема измерения компенсационным методом приведена на рис. 3.5.

Аккумулятор  $A$  подключают к реохорду  $BC$  – калиброванной проволоке. Вначале производят градуировку реохорда, то есть определяют падение напряжения на единицу длины реохорда. Для этого переключателем  $K_2$  соединяют аккумулятор с нормальным элементом, электродвижущая сила которого  $E_H$  известна. Обычно нормальным

элементом является ртутно-кадмиевый элемент Вестона. Перемещают контакт Д вдоль реохорда до тех пор, пока гальванометр Г не покажет отсутствия тока в цепи. Это означает компенсацию  $E_H$  нормального элемента. Падение напряжения на единицу длины реохорда равно

$$E = \frac{E_H}{R_1},$$

где  $R_1$  – сопротивление отрезка реохорда ВД.

Затем переключателем  $K_2$  включаем в измерительную цепь исследуемый гальванический элемент с электродвижущей силой  $E_X$ . Снова находим положение контакта Д, отвечающее компенсации; сопротивление отрезка реохорда при этом составит  $R_2$ . Очевидно, что измеряемая электродвижущая сила

$$E_X = \frac{E_H}{R_1} \cdot R_2.$$

### 3.2.3. Химический гальванический элемент

Рассмотрим гальванический элемент, составленный из двух различных металлов, погруженных в растворы их солей. Примером может служить элемент Якоби-Даниэля, схематично изображаемый следующим образом:  $Zn / Zn^{2+}, SO_4^{2-} // Cu^{2+}, SO_4^{2-} / Cu$ .

На границе цинкового электрода с раствором сернокислого цинка ( $Zn / Zn^{2+}, SO_4^{2-}$ ) возникает электродный потенциал  $\varphi_{Zn}$ , а на границе медного электрода с раствором сернокислой меди ( $Cu / Cu^{2+}, SO_4^{2-}$ ) – электродный потенциал  $\varphi_{Cu}$ . При соприкосновении двух растворов ( $Zn^{2+}, SO_4^{2-} // Cu^{2+}, SO_4^{2-}$ ) также может появиться скачок потенциала из-за того, что скорость диффузии катионов и анионов различна. Появляется слой, обогащенный катионами и соприкасающийся со слоем, обогащенным анионами. Разность потенциалов, установившаяся в

пограничном слое между двумя растворами, называется диффузионным потенциалом. Точно рассчитать его величину в общем случае невозможно. Поэтому для уменьшения диффузионного потенциала применяют в качестве соединительного раствора концентрированный электролит, подвижность ионов которого примерно одинакова (например, раствор хлористого калия или азотнокислого аммония). Можно избежать диффузионного потенциала, составив гальванический элемент без жидкостного соединения растворов электролитов, то есть без переноса ионов.

При работе элемента Якоби-Даниэля на цинковом электроде протекает процесс окисления цинка:  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ , а на медном электроде – процесс восстановления ионов меди:  $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ . Суммарная реакция элемента такова:  $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ .

Электродвижущая сила элемента в разомкнутом состоянии, то есть в отсутствие металлического проводника, соединяющего электроды, равна разности равновесных электродных потенциалов меди и цинка:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}. \quad (3.29)$$

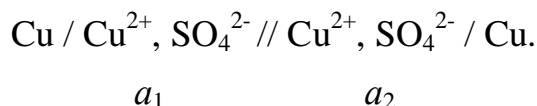
Электродвижущая сила элемента соответствует самопроизвольно протекающему процессу, дающему положительную работу. Положительная величина электродвижущей силы получается вычитанием из более положительного потенциала электрода, на котором протекает процесс восстановления, потенциала более отрицательного, отвечающего процессу окисления.

Подставляя значения электродных потенциалов  $\varphi_{Cu}$  и  $\varphi_{Zn}$  в (3.29), получают выражение

$$E = \varphi_{Cu}^{\circ} - \varphi_{Zn}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \right). \quad (3.30)$$

### 3.2.4. Концентрационный гальванический элемент

Примером концентрационного элемента является элемент, составленный из двух медных электродов, погруженных в растворы сернокислой меди различной концентрации, а следовательно, и различной активности катионов:

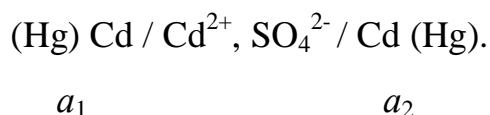


Если активность ионов меди в первом растворе этого элемента будет меньше, чем во втором,  $a_1 < a_2$ , то первый электрод будет отрицательнее второго. Электродвижущая сила элемента

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_2 - \left( \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_1 \right) = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1}. \quad (3.31)$$

При работе такого элемента первый электрод окисляется и активность ионов меди в первом растворе, контактирующем с этим электродом, увеличивается. Во втором растворе ионы меди восстанавливаются и их активность снижается. Следовательно, при замыкании цепи электродвижущая сила концентрационного элемента уменьшается и падает до нуля, когда активность ионов выравнивается.

Разновидностью концентрационного элемента является амальгамный элемент, который составлен из двух электродов с разным содержанием изучаемого металла, погруженных в один и тот же раствор соли этого металла. При работе амальгамного элемента электродвижущая сила уменьшается вследствие переноса металла из электрода с большей его активностью на электрод с меньшей активностью. Она падает до нуля, когда активность металла в обоих электродах одинакова. Примером амальгамного элемента служат электроды из двух растворов кадмия в ртути (двух амальгам) различной активности и раствора сернокислого кадмия:



Активность металла в амальгама не равна единице, как это было в чистом металле (3.28), поэтому электродный потенциал

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}},$$

где  $a_{Me^{n+}}$  - активность катионов металла в растворе,  $a_{Me}$  – активность металла в амальгаме.

Потенциал левого электрода

$$\varphi_1 = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_1}$$

и правого

$$\varphi_2 = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_2}$$

Если правый электрод более положителен, чем левый, то электродвижущая сила такого элемента

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (3.32)$$

будет положительной, если  $a_1 > a_2$  или концентрация кадмия в левом электроде будет больше, чем в правом.

### **3.2.5. Определение термодинамических характеристик химических реакций измерением электродвижущих сил гальванических элементов**

Электрическая энергия, вырабатываемая элементом, равна полезной работе химической реакции, протекающей в нем. Заставляя элемент работать при почти полной компенсации его электродвижущей силы внешней разностью потенциалов или замыкая элемент на очень большое сопротивление, получают ничтожное смещение потенциалов от их равновесных значений за счет перехода электронов во внешней цепи от более отрицательного электрода к более положительному и

соответствующего движения ионов в растворе. Процессы окисления-восстановления на электродах протекают бесконечно медленно, а все изменения в элементе – термодинамически обратимо. При этом электродвижущая сила остается практически равной электродвижущей силе разомкнутого элемента. Полезную работу, равную убыли энергии Гиббса  $\Delta G$ , можно вычислить с помощью измеренной электродвижущей силы

$$A_0 = -\Delta G = E nF, \quad (3.33)$$

где  $n$  – число грамм-эквивалентов участвующих в реакции веществ, а  $nF$  – соответствующее количество электричества.

Производная полезной работы по температуре равна

$$\frac{dA_0}{dT} = \frac{d(-\Delta G)}{dT} = \Delta S = nF \frac{dE}{dT}. \quad (3.34)$$

Следовательно, измерив электродвижущую силу элемента и ее температурный коэффициент, можно вычислить полезную работу или изменение энергии Гиббса реакции и изменение энтропии участвующих в реакции веществ.

Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , определяют и тепловой эффект реакции

$$\Delta H = -EnF + TnF \frac{dE}{dT}. \quad (3.35)$$

Если уравнение (3.35) разделить на  $nF$ , то можно получить выражение, передающее зависимость электродвижущей силы гальванического элемента от температуры,

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}. \quad (3.36)$$

Эту зависимость можно найти, зная термодинамические характеристики реакции: тепловой эффект  $\Delta H$  и изменение энтропии  $\Delta S$  равное  $nF \frac{dE}{dT}$ .

## Библиографический список

1. **Попель С.И.** Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
2. **Скорчелетти В.В.** Теоретическая электрохимия. Л.: Госхимиздат, 1959. 608 с.
3. **Кузнецов Ю.С., Леонович Б.И.** Физическая химия. Челябинск: Изд. ЮурГУ, 1998. 344 с.



## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ.....	3
1.1. Поверхностные явления в однокомпонентных системах .....	4
1.1.1. Экспериментальные методы определения поверхностного натяжения расплавов.....	6
1.1.2. Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара .....	9
1.2. Поверхностные свойства растворов.....	11
1.3. Поверхностные явления на границе двух жидкостей .....	14
1.3.1. Экспериментальные методы определения межфазного натяжения ...	15
1.3.2. Практическое применение результатов определения адгезии и коэффициента растекания .....	17
1.4. Поверхностные явления в системе твердое тело – газ.....	20
1.5. Поверхностные явления при соприкосновении трех фаз .....	23
1.5.1. Смачиваемость оксидов металлами, металлов жидкими оксидами и твердых металлов жидкими металлами .....	25
1.5.2. Роль поверхностных явлений в системе металл – припой – флюс – газ при пайке .....	27
1.6. Работа образования новой фазы.....	28
2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА .....	30
2.1. Кинетика простых гомогенных реакций .....	33
2.1.1. Реакции нулевого порядка.....	34
2.1.2. Реакции первого порядка.....	36
2.1.3. Реакции второго порядка.....	39
2.1.4. Реакции <i>n</i> -го порядка .....	41
2.1.5. Зависимость скорости реакции от температуры .....	43
2.2. Определение кинетических характеристик химической реакции .....	44
2.2.1. Определение порядка реакции .....	44
2.2.2. Определение константы скорости реакции .....	49
2.2.3. Определение энергии активации.....	53
2.3. Теоретические представления о механизме химических реакций .....	56
2.3.1. Теория активных соударений.....	56

2.3.2. Теория переходного состояния (активированного комплекса) .....	60
2.4. Кинетика сложных реакций .....	65
2.4.1. Обратимые реакции .....	66
2.4.2. Параллельные реакции .....	68
2.4.3. Последовательные (стадийные) реакции .....	70
2.4.4. Реакции в растворах.....	73
2.4.5. Фотохимические реакции.....	76
2.4.6. Цепные реакции .....	82
Неразветвленная цепная реакция.....	83
Разветвленная цепная реакция .....	88
Цепной и тепловой взрыв .....	92
2.5. Гетерогенные процессы.....	95
2.5.1. Гетерогенные реакции .....	97
2.5.2. Топохимические реакции .....	100
2.5.3. Растворение твердого вещества в жидкости .....	102
2.6. Катализ .....	104
2.6.1. Гомогенный катализ .....	105
2.6.2. Гетерогенный катализ.....	107
2.6.3. Автокатализ.....	109
3. ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	113
3.1. Электролиты .....	114
3.1.1. Механизм переноса электричества в электролитах .....	117
3.1.2. Электропроводность электролитов .....	119
3.1.3. Удельная электропроводность .....	121
3.1.4. Эквивалентная электропроводность .....	123
3.2. Термодинамика гальванического элемента.....	126
3.2.1. Зависимость электродного потенциала от концентрации раствора .	127
3.2.2. Компенсационный метод измерения электродвижущей силы гальванического элемента .....	130
3.2.3. Химический гальванический элемент .....	131
3.2.4. Концентрационный гальванический элемент.....	133
3.2.5. Определение термодинамических характеристик химических реакций измерением электродвижущих сил гальванических элементов .....	134
Библиографический список.....	136

*Патров Борис Васильевич*

*Сладков Игорь Борисович*

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

### **Часть 2**

#### **Учебное пособие**

Редактор *О.Е.Сафонова*

Технический редактор *А.И.Колодяжная*

*Оригинал-макет подготовлен авторами*

Директор Издательства СПбГПУ *А.В.Иванов*

Свод. темплан 2003 г.

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93, т.2;  
953005 – учебная литература

---

	Подписано в печать	Формат 60x84/16
Заказ	Усл.печ.л.	Тираж 200.
	Уч.-изд.л.	

---

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.

Издательство СПбГПУ, член Издательско-полиграфической ассоциации вузов

Санкт-Петербурга.

Адрес университета и издательства: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая, 29.

Отпечатано на ризографе RN-2000 FP

Поставщик оборудования – фирма «Р-ПРИНТ»

Телефон: (812) 110-65-09

Факс: (812) 315-23-04