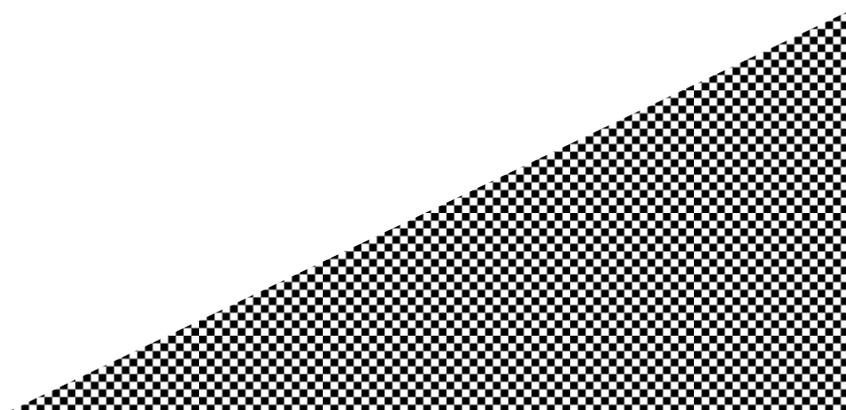


**А. Б. КИЛИМНИК**

**Ф**

***ИЗИЧЕСКАЯ***

***ХИМИЯ***



◆ Издательство ТГТУ ◆

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тамбовский государственный технический университет»

**ФИЗИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ**

Утверждено Ученым советом университета  
в качестве учебного пособия



---

Тамбов  
Издательство ТГТУ  
2005

УДК 541.1  
ББК Г 5/6  
К392

Рецензент  
доктор химических наук профессор ТГУ им. Г. Р. Державина  
*Л. Е. Цыганкова*

**Килимник А. Б.**

К392 Физическая химия: Учебное пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. 80 с.: ил.  
ISBN

Рассмотрены вопросы химической и электрохимической термодинамики и кинетики. Приведены: список рекомендуемой литературы, предметный и именной указатели. Пособие содержит краткие биографические сведения об ученых.

Учебное пособие предназначено для студентов очной формы обучения, соответствует федеральной компоненте по дисциплине “Физическая химия” для специальности 280202 и может быть полезно студентам специальностей 240401, 240801 и 240802 при изучении учебных курсов: аналитическая химия, ПАХТ, защита от коррозии и выполнении курсовых работ и дипломных проектов.

Рис. – 4, библиограф. назв. – 13

УДК 541.1  
ББК Г 5/6

© Килимник А. Б., 2005  
© Тамбовский государствен-  
ный  
технический университет  
(ТГТУ), 2005

Учебное издание

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебное пособие

Составитель

**КИЛИМНИК А. Б.**

Редактор Т.М. Федченко

Компьютерное макетирование И.В. Евсеевой

Подписано к печати 00.02.2005

Гарнитура Times New Roman. Формат 60 × 84/16. Бумага газетная.

Печать офсетная. Объем: усл. печ. л.; уч.-изд. л.

Тираж 000 экз. С.

Издательско-полиграфический центр ТГТУ  
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

## ВВЕДЕНИЕ

*Физическая химия* – это наука, устанавливающая связь между физическими и химическими явлениями, физическими и химическими свойствами веществ.

В 1752 – 53 годах М. В. Ломоносов впервые читал для студентов курс “Введение в истинную физическую химию”. Он так определил предмет и задачи этой науки: “Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях”.

В круг вопросов физической химии входят общие закономерности химических превращений, позволяющие предсказывать возможное направление и конечный результат химической реакции, влияние температуры и давления на скорость процесса и на смещение равновесия. В развитие физической химии неоценимый вклад внесли: М. Фарадей, Г. И. Гесс, Г. Гельмгольц, Дж. Гиббс, А. Ле Шателье, Я. Вант-Гофф, С. Аррениус, Д. И. Менделеев, Н. Н. Семенов и др. [9 – 11].

В учебном пособии изложены основы химической и электрохимической термодинамики: рассмотрены вопросы термохимии, химического равновесия, термодинамики растворов электролитов (степень и константа диссоциации, активность и электропроводность растворов слабых и сильных электролитов) и термодинамики гальванического элемента. В разделе “Кинетика химических реакций” раскрыты основные понятия формальной кинетики и теории активированного комплекса: скорость, константа скорости, кинетический и формальный порядок, период полупревращения, температурный коэффициент, энергия и энтропия активации химической реакции. Глава “Электрохимическая кинетика” посвящена теории замедленного разряда и диффузионной кинетике.

Содержащийся в учебном пособии материал имеет не только научный интерес, но и большое практическое значение, поскольку позволяет решать проблемы интенсификации химико-технологических процессов и сознательного управления ими.

Курс “Физическая химия” является теоретической основой дисциплин: “Коллоидная химия”, “Аналитическая химия”, “Химическая технология”, “ПАХТ” и “Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии”.

### 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

#### 1.1. НУЛЕВОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

*Две системы<sup>1</sup>, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии между собой.*

Этот закон сформулирован Ральфом Г. Фаулером в 1931 году. Поскольку другие законы к тому времени были открыты, его назвали нулевым.

*Ральф Говард Фаулер (1889 – 1944) – английский физик-теоретик.*

*Родился 17 января 1889 г. в Райдоне.*

*Окончил Кембриджский университет (1911). С 1914 г. работал в этом университете.*

*Работы посвящены статистической механике и термодинамике, квантовой теории, астрофизике. Член Лондонского королевского общества (1925).*

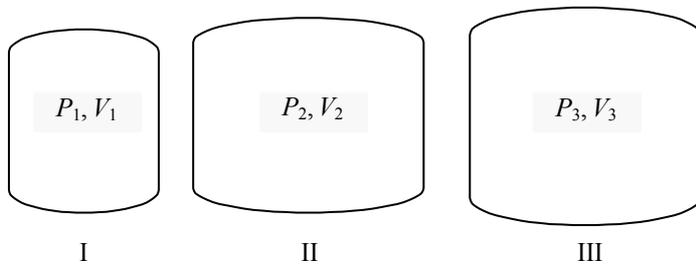
*Присвоена премия Дж. К. Адамса (1924).*

Рассмотрим три изолированные термодинамические системы<sup>2</sup> (рис. 1.1). Пусть каждая система характеризуется давлением  $P_i$  и объемом  $V_i$ .

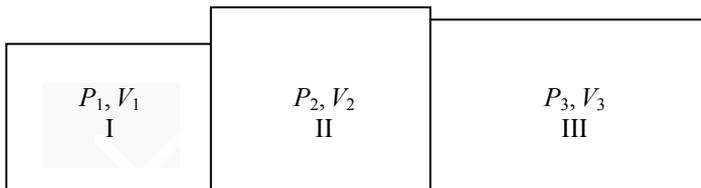
Если системы могут термически взаимодействовать, то при их соприкосновении давление и объем в них будут меняться. Установление термического равновесия между двумя системами будет связано с взаимозависимым

<sup>1</sup> Система – тело или группа тел условно отделенные от окружающей среды.

<sup>2</sup> Изолированная термодинамическая система не обменивается теплотой и работой с окружающей средой.



**Рис. 1.1. Три изолированные термодинамические системы (до соприкосновения)**



$$N(P_1, V_1, P_2, V_2) = 0; \quad M(P_2, V_2, P_3, V_3) = 0$$

**Рис. 1.2. Три термодинамические системы, приведенные в термическое взаимодействие**

изменением четырех переменных, характеризующих их состояние. Для систем I и II можно записать  $N(P_1, V_1, P_2, V_2) = 0$ , а для систем II и III –  $M(P_2, V_2, P_3, V_3) = 0$  (см. рис. 1.2).

Тогда, согласно нулевому закону термодинамики, системы I и III также находятся в равновесии  $L(P_1, V_1, P_3, V_3) = 0$ . Для решения этой системы необходимо заменить  $(P_1, V_1)$  на функцию  $x$ ;  $(P_2, V_2)$  – на  $y$ ;  $(P_3, V_3)$  – на  $z$ . Получим

$$N(x, y) = 0; \quad M(y, z) = 0; \quad L(x, z) = 0.$$

Решив относительно  $z$  последние два уравнения, получим  $Z = X(x)$ ;  $Z = Y(y)$ . Отсюда:  $X(x) = Y(y)$ . Следовательно, должны существовать такие функции  $f_1(P_1, V_1)$  и  $f_2(P_2, V_2)$ , что при термическом равновесии систем I и II имеет место равенство

$$f_1(P_1, V_1) = f_2(P_2, V_2).$$

Используя другую пару уравнений, получим равенство трех функций

$$f_1(P_1, V_1) = f_2(P_2, V_2) = f_3(P_3, V_3).$$

Это дает основание считать, что существует функция переменных  $T(P, V) = 0$ , обладающая таким свойством, что две любые системы, находящиеся в термическом равновесии, характеризуются одинаковыми значениями  $T$ . Указанное свойство описывает систему с точки зрения “теплая – холодная”, и его можно связать с температурной шкалой.

Так как функция  $T(P, V) = 0$  эквивалентна  $f(P, V, T) = 0$ , то нулевой закон термодинамики утверждает существование уравнения состояния идеального газа  $PV = nRT$ .

## 1.2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Представим себе, что изолированная система в процессе изменения преодолевает некие силы, т.е. совершает работу.

Пусть система совершила круговой процесс<sup>3</sup>: она поглотила теплоту  $Q$  и произвела работу  $A$ . В соответствии с законом сохранения энергии в изолированной термодинамической системе общее количество энергии постоянно. Следовательно,  $Q = A$ .

Если система совершает незамкнутый процесс, переходя из состояния I в состояние II по некоторому пути, то, в общем случае, поглощенная теплота не равна произведенной работе. При возврате из состояния II в состояние I система также поглощает некое количество теплоты, неравное совершенной ею работе.

В целом, система совершила круговой процесс, и поэтому

$$Q_1 + Q_2 = A_1 + A_2 \quad \text{или} \quad Q_1 - A_1 = -(Q_2 - A_2).$$

Таким образом, разность между теплотой, поглощенной системой, и работой, ею совершенной, является для данных начальных и конечных состояний величиной постоянной и не зависящей от пути проведения процесса.

Разность  $(Q - A)$  равна изменению некоторого свойства системы. Его называют *внутренней энергией* ( $U$ ).

В каждом состоянии система обладает некоторым различным количеством внутренней энергии. Поэтому при переходе системы из состояния I в состояние II наблюдается изменение внутренней энергии  $\Delta U = U_2 - U_1$ . Следовательно,  $Q - A = \Delta U$ .

Если это уравнение представить в виде  $Q = \Delta U + A$ , то *первый закон термодинамики* можно сформулировать так:

*Поглощенная системой теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы и совершение системой внешней работы.*

Внутренняя энергия является свойством системы.

Если система испытывает лишь бесконечно малые изменения, то элементарное количество поглощенной ею теплоты будет равно сумме полного дифференциала внутренней энергии и элементарного количества совершенной ею внешней работы  $\delta Q = dU + \delta A$ .

Первый закон термодинамики был установлен Г. И. Гессом в 1840 году.

**Герман Иванович Гесс (1802 – 1850) – русский химик.**

*Родился 7 августа 1802 г. в Женеве.*

*Окончил Дерптский университет (доктор медицины, 1825). Совершенствовал образование в Стокгольмском университете (1825). Профессор Петербургского технологического института (с 1830) и Петербургского горного института (1832 – 1849).*

*Один из основоположников термохимии. Установил (1840), что при смешении нейтральных солевых растворов тепловой эффект отсутствует (закон термонеutrальности). Показал, что при нейтрализации грамм-эквивалента любой сильной кислоты сильным основанием всегда выделяется одинаковое количество теплоты. Открыл в 1830 – 1834 гг. четыре новых минерала (вертит, уваровит, гидроборацит и фольбортит) и установил их состав. Впервые изучил минерал теллурид серебра и предложил (1833) способ получения теллура из него. В честь Гесса этот минерал назван гесситом. Открыл (1837) сахарную кислоту.*

*Автор учебника “Основания чистой химии” (1831), выдержавшего семь изданий. Впервые в России предложил (1849) систематику химических элементов.*

### 1.3. ТЕРМОХИМИЯ

Химические реакции сопровождаются выделением (экзотермические реакции) или поглощением (эндотермические реакции) теплоты.

Процессы проводят при постоянном объеме  $V$  и постоянной температуре  $T$  (изохорно-изотермный процесс) или при постоянном давлении  $P$  и постоянной температуре  $T$  (изобарно-изотермный процесс). Теплоту для изохорно-изотермного процесса обозначим  $Q_v$ , а для изобарно-изотермного процесса –  $Q_p$ .

Если процесс проводится в изохорно-изотермных условиях, то, в соответствии с первым законом термодинамики, работа не совершается и поглощенная системой теплота расходуется на увеличение внутренней энергии системы  $Q_v = \Delta U$ .

Итак, тепловой эффект реакции  $Q_v$  равен изменению внутренней энергии системы, т.е. ее свойства, и потому не зависит от пути проведения процесса. Например, аммиак можно получить из водорода и азота различными путями, но тепловой эффект реакции (при  $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) будет одинаков – в этом и заключается смысл *основного закона термохимии*.

Рассмотрим теперь процесс в изобарно-изотермных условиях. В этом случае реакция связана с изменением объема системы и совершением работы расширения или сжатия системы

$$A = P(V_2 - V_1).$$

Согласно первому закону термодинамики

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1).$$

Перегруппируем члены этого уравнения следующим образом

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Сумма внутренней энергии и произведения давления на объем является свойством системы и называется *энтальпией (теплосодержанием)*:

$$H \equiv U + PV.$$

Поскольку любому состоянию можно приписать определенные значения  $U$ ,  $P$  и  $V$ , то и энтальпия в любом из состояний будет иметь вполне определенное значение. Таким образом, тепловой эффект химической реакции в изобарных условиях можно представить в виде изменения свойства системы – энтальпии

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

где  $H_1$  – энтальпия исходных веществ;  $H_2$  – энтальпия продуктов реакции.

Итак,  $Q_p$  так же, как и  $Q_v$ , не зависит от пути проведения процесса. Физический смысл энтальпии состоит в следующем: разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарно-изотермного процесса.

В 1836 году Г. И. Гесс на основе экспериментальных данных о тепловых эффектах химических реакций установил основной закон термохимии (выведенный выше аналитически).

*Тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме или постоянном давлении не зависит от пути проведения реакции, а определяется только родом начальных и конечных веществ и*

---

<sup>3</sup> Круговой процесс – это процесс, при котором термодинамическая система, претерпев ряд превращений, возвращается в исходное состояние.

их состоянием.

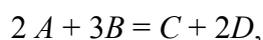
Различают теплоты процессов: образования ( $\Delta H_f$ ), сгорания ( $\Delta H_{\text{сг}}$ ), фазового перехода ( $\Delta H_{\text{исп}}$ ,  $\Delta H_{\text{пл}}$ ).

Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты реакций. Тепловой эффект химической реакции может быть рассчитан с использованием значений теплоты образования или теплоты сгорания химических веществ в соответствии со следствиями закона Гесса.

**Следствие 1.** Тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ.

**Следствие 2.** Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции.

При использовании закона Гесса необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты уравнения химической реакции



$$Q_p = \Delta H_{f,C} + 2 \Delta H_{f,D} - 2 \Delta H_{f,A} - 3 \Delta H_{f,B}.$$

Тепловые эффекты существенно зависят от температуры и в меньшей степени – от давления. Со- поставлять тепловые эффекты можно лишь при одинаковых условиях, например стандартных.

**Стандартные условия:**  $P = 1 \text{ Атм} = 101,3 \text{ кПа}$ ;  $T = 298,15 \text{ К}$ .  $\Delta H_{f,298}$  – стандартное изменение энтальпии.

На практике почти исключительно используются значения энтальпии химической реакции, т.е. теплового эффекта при постоянном давлении. Однако экспериментально тепловые эффекты определяют в калориметрической бомбе при постоянном объеме  $Q_v$ . Полученные данные можно использовать для расчета энтальпии

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT,$$

где  $\Delta \nu$  – изменение числа молей в химической реакции.

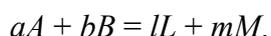
Разница между значениями тепловых эффектов при постоянном давлении и объеме составляет примерно 2,5 кДж/моль при изменении числа молей в химической реакции на один моль.

Если изменение числа молей в ходе реакции равно нулю, то изменение энтальпии равно изменению внутренней энергии

$$\Delta H = \Delta U.$$

#### 1.4. ФОРМУЛА КИРХГОФА

Как уже указывалось, тепловой эффект химической реакции зависит от температуры  $\Delta H = f(T)$ . Рассмотрим тепловой эффект химической реакции



Каждому участнику химической реакции соответствует свое значение энтальпии:  $H_{f,A}$ ,  $H_{f,B}$ ,  $H_{f,L}$ ,  $H_{f,M}$ . Согласно первому следствию закона Гесса, изменение энтальпии для рассматриваемой реакции будет равно

$$\Delta H_f = l H_{f,L} + m H_{f,M} - a H_{f,A} - b H_{f,B}.$$

Для нахождения зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры продифференцируем последнее уравнение по температуре (при  $P = \text{const}$ )

$$d\Delta H_f / dT = l dH_{f,L} / dT + m dH_{f,M} / dT - a dH_{f,A} / dT - b dH_{f,B} / dT.$$

Из определения теплоемкости ( $C_p$ ) следует, что  $(dH_{f,L} / dT)_p$  есть *молярная теплоемкость* вещества  $L$ , так как  $H_L$  – молярная энтальпия. В общем случае:  $C_{p,i} = (dH_{f,i} / dT)_p$ . Отсюда изменение теплоемкости в ходе химической реакции равно

$$\Delta C_p = d\Delta H / dT = l C_{p,L} + m C_{p,M} - (a C_{p,A} + b C_{p,B}).$$

Таким образом, изменение теплоемкости в ходе реакции равно разности сумм теплоемкостей продуктов и реагентов реакции.

Уравнение  $d\Delta H_f = \Delta C_p dT$  называется *формулой Кирхгофа*. Формула Кирхгофа выражает зависимость энтальпии реакции от температуры. Для нахождения значения энтальпии химической реакции необходимо проинтегрировать последнее уравнение в заданном интервале температур.

Формулу Кирхгофа используют в трех приближениях.

*Первое приближение.* Считают, что тепловой эффект химической реакции не зависит от температуры ( $\Delta C_p = 0$ ). Тогда

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^\circ = \text{const}.$$

*Второе приближение.* Считают,  $\Delta C_p = \text{const}$  в данном интервале температур. Расчеты ведут с использованием средних значений  $\Delta C_{p,i}$

$$\Delta H_{f,T}^\circ = \Delta H_{298,i}^\circ + \Delta C_{p,i} (T - 298).$$

*Третье приближение.* При проведении более точных расчетов учитывают зависимость теплоемкости от температуры

$$C = a + bT + cT^2 + c'T^{-2},$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (для органических веществ) и  $c'$  (для неорганических веществ) – коэффициенты уравнения, значения которых приводятся в справочниках физико-химических величин.

Изменение энтальпии химической реакции для заданной температуры можно рассчитать, взяв определенный интеграл в интервале температур от  $T_1 = 298$  К до  $T$

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,T}^\circ = \Delta H_{298,i}^\circ + \Delta a (T - T_1) + 0,5\Delta b (T^2 - T_1^2) + \\ + 0,333 \Delta c (T^3 - T_1^3) - \Delta c' (T^{-1} - T_1^{-1}). \end{aligned}$$

**Густав Роберт Кирхгоф (1824 – 1887) – немецкий физик.**

Родился 12 марта 1824 г. в Кенигсберге.

Окончил Кенигсбергский университет (1846). Профессор Бреславльского (с 1850), Гейдельбергского (с 1854) и Берлинского (с 1875) университетов.

Работы посвящены электричеству, механике, оптике, математической физике, теории упругости, гидродинамике и термодинамике.

Член Петербургской (1862) и Берлинской Академии наук (1875).

## 1.5. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

В природе не наблюдаются процессы самопроизвольной передачи энергии от холодного к нагрето-

му телу (вода в сосуде не закипит на холодной плите). Самопроизвольно процессы идут только с убылью энергии. Самопроизвольные процессы могут быть использованы для совершения работы. В обратном направлении эти процессы можно осуществить, лишь затратив необходимое количество энергии.

*Второй закон термодинамики* имеет несколько формулировок (Карно, Клапейрон, Клаузиус и Томсон, лорд Кельвин).

*Невозможно создать машину, которая, действуя посредством кругового процесса, будет только извлекать теплоту из теплоисточника и превращать ее в эквивалентное количество работы.*

В 1909 году немецкий ученый Каратеодори сформулировал общий принцип, позволяющий с учетом первого закона термодинамики построить всю систему термодинамики.

*Вблизи любого равновесного состояния термодинамической системы существует бесконечное множество других состояний недостижимых из первого путем равновесного или самопроизвольного адиабатического процесса.*

Этот принцип называют “Принцип адиабатической недостижимости” или “Принцип Каратеодори”.

**Каратеодори Константин (1873 – 1950)** – немецкий математик.

*Труды по теории функций и вариационному исчислению. Дал аксиоматическое построение основ термодинамики (1909).*

Классические формулировки второго закона термодинамики и принцип Каратеодори приводят к установлению важнейшего свойства системы – *энтропии*. Понятие энтропии введено Р. Клаузиусом в 1865 году. Название было составлено им из двух греческих слов:  $\epsilon\nu$  – “в” и  $\tau\rho\omicron\pi\eta$  – “превращение”. Имелась в виду тенденция превращения энергии в менее ценные формы – рассеяние энергии.

Существует некоторое экстенсивное свойство системы  $S$ , называемое энтропией, изменение которого следующим образом связано с поглощаемой теплотой и температурой системы в процессе:

- а) самопроизвольном  $dS > dQ / T$ ;
- б) равновесном  $dS = dQ / T$ ;
- в) не самопроизвольном  $dS < dQ / T$ .

Отношение элементарного количества теплоты к температуре называют *приведенной теплотой*. Поэтому можно сказать, что приращение энтропии в равновесном процессе равно приведенной теплоте. Энтропия – свойство системы: ее изменение не зависит от пути проведения процесса.

Единица измерения энтропии – Дж / (моль · К).

Рассмотрим применение второго закона термодинамики к изолированным системам. Изолированная система не обменивается с другими системами любыми видами энергии, работы и веществами.

Пусть у системы сохраняются постоянными объем и внутренняя энергия. Так как исключен теплообмен с другими системами, то  $dQ = 0$ . Отсюда следует, что в процессе:

- а) самопроизвольном  $dS > 0$ ;
- б) равновесном  $dS = 0$ ;
- в) не самопроизвольном  $dS < 0$ .

Поскольку а) и в) – взаимное обращение, то второй закон термодинамики для изолированной системы записывают в виде

$$dS \geq 0.$$

*Энтропия изолированной термодинамической системы или увеличивается, или остается постоянной.*

Изменение энтропии является критерием самопроизвольности или равновесия в изолированной системе.

Самопроизвольный процесс приводит к увеличению энтропии. Установление равновесия в изолированной системе наступает тогда, когда энтропия достигает максимального значения

$$dS = 0 \text{ или } d^2S < 0.$$

Для равновесного состояния системы можно записать

$$dQ = TdS.$$

Это означает, что энтропия является соответствующим элементарному количеству теплоты экстенсивным свойством.

Изменение энтропии в изохорных и изобарных условиях для равновесного процесса при заданной температуре можно приближенно рассчитать по средним значениям изменения теплоемкости ( $\Delta C_{v,i}$ ,  $\Delta C_{p,i}$ )

$$\Delta S = \Delta \bar{C}_{v,i} \ln(T/298) \text{ и } \Delta S = \Delta C_{p,i} \ln(\Delta/298).$$

Для точных расчетов необходимо учитывать зависимость теплоемкости от температуры в интервале температур от  $T_1 = 298 \text{ К}$  до  $T$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \Delta a \ln(T/T_1) + \Delta b(T - T_1) + 0,5\Delta c(T^2 - T_1^2) - 0,5\Delta c'(T^2 - T_1^2).$$

Изменения энтропии и коэффициентов уравнения температурной зависимости теплоемкости для химической реакции рассчитываются с использованием первого следствия закона Гесса.

## 1.6. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Согласно определению, энтропия – мера упорядоченности системы. Следовательно, при абсолютном нуле температуры ее значение должно быть наименьшим. Основываясь на этом, Планк в 1911 году постулировал: “При абсолютном нуле температуры энтропия не только имеет наименьшее значение, но просто равна нулю”. *Постулат Планка* формулируется следующим образом.

*Энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле температуры равна нулю.*

В соответствии с постулатом Планка, определение энтропии при равновесном переходе из кристаллического состояния при абсолютном нуле температуры в стандартное состояние имеет результатом абсолютное значение энтропии вещества в стандартном состоянии ( $S_{298}^\circ$ ).

Постулат Планка часто называют *третьим законом термодинамики*.

**Макс Карл Эрнст Людвиг Планк (1858 – 1947)** – немецкий физик-теоретик.

Родился 23 апреля 1858 г. в Киле.

Окончил Мюнхенский университет (1878), где получил степень доктора философии (1879). Работал в Мюнхенском университете (1880 – 1885). Профессор теоретической физики Кильского (1885 – 1888) и Берлинского (1889 – 1926) университетов.

Работы относятся к термодинамике, теории теплового излучения, теории относительности, истории и методологии физики, философии науки. Основоположник квантовой теории. Дал общий вывод законов химического равновесия в газах и разбавленных растворах (1887). В 1900 г. вывел закон распределения энергии в спектре абсолютно черного тела, исходя из предположения, что осцилляторы излучают энергию лишь определенными порциями – квантами (гипотеза квантов). Ввел фундаментальную постоянную – постоянную Планка (квант действия).

*За открытие кванта действия Макс Планк в 1918 г. удостоен Нобелевской премии по физике.*

*Член Берлинской АН (1894), ее непреременный секретарь (1912 – 1938). Иностраннный член АН СССР (1926), Лондонского королевского общества (1926). Немецким физическим обществом учреждена медаль М. Планка.*

## 1.7. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГЕЛЬМГОЛЬЦА ( $F$ ) И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА ( $G$ )

Второй закон термодинамики (изменение энтропии химической реакции больше или равно нулю) дает критерии самопроизвольности процессов ( $dS > 0$ ) и равновесия ( $dS = 0$ ) в изолированных системах. Исходя из этих критериев, можно построить все учение о равновесии в изолированных системах.

На практике мы чаще всего имеем дело с неизолированными системами, поддерживаемыми при постоянной температуре и постоянном объеме либо давлении. Эти условия, налагаемые на систему, осуществляются при экспериментальном определении тепловых эффектов химических реакций.

Основоположником этого пути рассмотрения химической термодинамики является Дж. У. Гиббс.

*Джозайя Уиллард Гиббс (1839 – 1903) – американский физик и физикохимик.*

*Родился 11 февраля 1839 г. в Нью-Хейвене.*

*Окончил Йельский университет (1858; доктор философии, 1863). Совершенствовал знания в Парижском, Берлинском и Гейдельбергском университетах (1866 – 1868). Работал в Йельском колледже (1863 – 1866) и университете (с 1869; с 1871 – в должности профессора).*

*Заложил основы химической термодинамики (1873 – 1878). Разработал общую теорию термодинамического равновесия, метод термодинамических потенциалов и теорию капиллярности. Однако результаты этих исследований не были известны в Европе до 1892 г. Впервые развил общий подход, позволяющий выразить термодинамические свойства любой химической системы через микроскопические свойства молекул.*

*Член национальной АН США (1879). Член Лондонского королевского общества (1897). В 1901 г. получил медаль Копли.*

Рассмотрим систему, находящуюся при постоянной температуре и постоянном объеме. Учитывая первый и второй законы термодинамики, для конечных превращений в системе можно записать

$$A_T = T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1).$$

Это соотношение справедливо для любого изотермического процесса, в том числе и для химических реакций.

Перегруппируем члены этого соотношения

$$A_T = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2).$$

В правой части последнего соотношения в скобках получается разность свойств системы для начального и конечного состояния. Комбинация свойств системы сама является ее свойством. Это свойство системы обозначается символом  $F$

$$F \equiv U - TS.$$

Учитывая вышеизложенное, для суммарной работы изотермного процесса получим

$$A_T \leq F_1 - F_2; \quad A_T \leq -\Delta F.$$

Свойство системы  $F$  было впервые введено Массье (1869) и несколько позже Гиббсом (1875), однако стало широко известно после статьи Гельмгольца (1882), поэтому оно и получило название “свободная энергия Гельмгольца”. В отечественной литературе это свойство системы часто называют *изохорно-*

изотермным потенциалом. Сокращенно – *изохорный потенциал*. Это название небезукоризненно, так как  $F$  имеет размерность энергии.

Если совершается элементарная работа против сил внешнего давления, то она равна  $PdV \leq -dF$ .

При постоянном объеме и температуре имеем:  $dF \leq 0$ . Такая система, если на нее действует только сила давления, вообще никакой работы совершать не будет. Следовательно: в системе сохраняющей постоянными температуру и объем и не подверженной действию никаких сил, кроме сил давления, свободная энергия Гельмгольца или уменьшается (в самопроизвольном процессе) или остается постоянной (в равновесии).

**Герман Людвиг Фердинанд фон Гельмгольц (1821 – 1894)** – немецкий физик и физиолог.

Родился 31 августа 1821 г. в Потсдаме.

Учился в Военно-медицинском институте и университете в Берлине. В 1842 г. получил степень доктора. Профессор физиологии Кенигсбергского (1849 – 1855), Боннского (1855 – 1858), Гейдельбергского (1858 – 1871) университетов; профессор физики Берлинского университета (1871 – 1888). С 1888 г. президент Физико-технического института (Берлин – Шарлоттенбург).

Сформулировал и математически обосновал (1847) закон сохранения энергии, отметив его всеобщий характер для механических, тепловых, электрических, физиологических и других процессов. Разработал термодинамическую теорию химических реакций.

Член Петербургской (1868), Берлинской (1871) и других академий наук. В 1873 г. получил медаль Копли.

Второй закон термодинамики дает критерий самопроизвольности процессов, протекающих в изохорно-изотермных условиях: *уменьшение свободной энергии Гельмгольца*. Так как любое самопроизвольное изменение системы сопровождается убылью ее исходной энергии, то при наступлении равновесия значение свободной энергии Гельмгольца достигает минимума

$$dF = 0 \text{ или } d^2F > 0.$$

Перейдем теперь к рассмотрению более важного для практики случая существования системы:  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$ .

Познакомимся с еще одним свойством системы

$$G \equiv U - TS + PdV.$$

Это свойство системы ввел в термодинамику Дж. У. Гиббс. Оно называется *свободной энергией Гиббса* или *изобарно-изотермным потенциалом*. В американской научной литературе, следуя Г. Льюису, используют термин “свободная энергия”.

Так как

$$U - TS \equiv F, \text{ а } U + PdV \equiv H,$$

то

$$G \equiv F + PdV \text{ и } G \equiv H - TS.$$

Как уже нами упоминалось, полная максимальная работа изотермного процесса равна убыли свободной энергии Гельмгольца. При постоянном давлении, если полная работа равна сумме максимально полезной работы и работы расширения системы, можно записать, что

$$A_{T, \max} = F_1 - F_2 = (A')_{\max} + P(V_2 - V_1)$$

или

$$A'_{T, \max} = (F_1 + PV_1) - (F_2 + PV_2).$$

Так как правая часть этого уравнения является разностью свободных энергий Гиббса в двух состояниях системы, то

$$A'_{T, \max} = -\Delta G_T.$$

Таким образом, максимально полезная работа системы в изобарно-изотермных условиях равна убыли свободной энергии Гиббса. В общем случае следует считать, что

$$A'_{T, \max} \leq -\Delta G_T.$$

Полезная работа производится системой против каких-либо сил, отличающихся от сил внешнего давления (например, электрических). Если же эти силы отсутствуют, то полезная работа вообще совершаться не будет, и потому

$$\Delta G_T \leq 0.$$

Для бесконечно малого изменения системы можно записать

$$dG_T \leq 0.$$

Это выражение означает, что в системе, сохраняющей постоянными температуру и давление и не подверженной действию никаких сил, кроме сил давления, свободная энергия Гиббса или уменьшается (в самопроизвольном процессе) или остается постоянной (в равновесном процессе).

Данное свойство системы содержит критерии самопроизвольности процесса – убыль свободной энергии Гиббса ( $dG_T < 0$ ) и равновесия системы – равенство нулю свободной энергии Гиббса ( $dG_T = 0$ ) или ее минимуму ( $d^2G_T > 0$ ).

Таким образом, критериями самопроизвольности и равновесия являются:  
*в изолированной системе* ( $U = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ )

$dS > 0$  – самопроизвольный процесс,  
 $dS = 0$  или  $d^2S < 0$  – равновесный процесс;

*в неизолированной системе* ( $T = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ )

$dF < 0$  – самопроизвольный процесс,  
 $dF = 0$  или  $d^2F > 0$  – равновесный процесс;

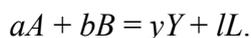
*в неизолированной системе* ( $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ )

$dG < 0$  – самопроизвольный процесс,  
 $dG = 0$  или  $d^2G > 0$  – равновесный процесс.

## 1.8. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ СИСТЕМЫ

Термодинамическое равновесие химических реакций изучают в изобарно-изотермных или изохорно-изотермных условиях. Чаще всего рассматривают систему при постоянном давлении и температуре, когда условием равновесия является равенство нулю свободной энергии Гиббса.

Рассмотрим химическую реакцию между идеальными газами



Стандартное изменение свободной энергии Гиббса  $dG_T^\circ$  отвечает превращению  $a$  и  $b$  молей реаген-

тов в  $y$  и  $l$  молей продуктов реакции при давлении 1 Атм ( $1,013 \cdot 10^5$  Па).

Предположим, что в начальный момент времени система находится в неравновесных условиях. Тогда химическая реакция будет сопровождаться иным значением изменения свободной энергии Гиббса

$$dG_T = dG_T^\circ + y dG_{T,Y} + l dG_{T,L} - a dG_{T,A} - b dG_{T,B}.$$

Поскольку все участники химической реакции – идеальные газы, то изменение мольной свободной энергии Гиббса можно выразить

$$dG_{T,i} = RT \ln(P_i / P_1).$$

Считая первое состояние стандартным, примем:  $P_1 = 1$  Атм. Тогда

$$dG_{T,i} = RT \ln P_i.$$

Используя последнее соотношение, получим

$$dG_T = dG_T^\circ + y RT \ln P_Y + l RT \ln P_L - a RT \ln P_A - b RT \ln P_B$$

или

$$dG_T = dG_T^\circ + RT \ln [P_Y^y P_L^l / (P_A^a P_B^b)]_{\text{неравн}}.$$

Для практических целей важен случай, когда давления таковы, что реакция не сопровождается изменением свободной энергии Гиббса, то есть  $dG_T = 0$ . В этом случае говорят о равновесии химической реакции, а соответствующие данному состоянию давления называют равновесными  $(P_i)_{\text{равн}}$ . В этих условиях:

$$dG_T^\circ + RT \ln [P_Y^y P_L^l / (P_A^a P_B^b)]_{\text{равн}} = 0$$

или

$$dG_T^\circ = -RT \ln [P_Y^y P_L^l / (P_A^a P_B^b)]_{\text{равн}}.$$

Стандартное изменение свободной энергии Гиббса является характерной величиной для данной реакции (при  $T = \text{const}$ ). Поэтому и логарифм отношений равновесных давлений есть величина постоянная. Отсюда:

$$[P_Y^y P_L^l / (P_A^a P_B^b)]_{\text{равн}} = \text{const} = K_{P,T}.$$

$K_{P,T}$  называют *константой равновесия* при заданной температуре.

Таким образом,

$$dG_T^\circ = -RT \ln K_{P,T}.$$

Это уравнение используется для термодинамического расчета констант равновесия химических реакций и равновесных выходов продуктов.

Учитывая вышеизложенное, для определения изменения свободной энергии Гиббса получим уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа

$$dG_T = RT \ln [C_Y^y C_L^l / (C_A^a C_B^b)]_{\text{неравн}} - RT \ln K_{P,T}.$$

Для изохорно-изотермных условий ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа

принимает вид

$$F_{T,i} = dF_{T,i}^{\circ} + RT \ln C_i.$$

Стандартное состояние реализуется при  $C_i = 1$  моль/л.

Для изменения свободной энергии Гельмгольца при произвольных начальных концентрациях веществ получим:

$$dF_T = dF_{T,i}^{\circ} + RT \ln [C_Y^y C_L^l / (C_A^a C_B^b)]_{\text{неравн}}.$$

При равновесных значениях концентраций участников химической реакции изменение свободной энергии Гельмгольца равно его стандартному значению:

$$dF_T^{\circ} = -RT \ln [C_Y^y C_L^l / (C_A^a C_B^b)]_{\text{равн}}.$$

Константа равновесия, выраженная через концентрации веществ, равна

$$K_{C,T} = [C_Y^y C_L^l / (C_A^a C_B^b)]_{\text{равн}}.$$

Уравнение для расчета стандартного изменения свободной энергии Гельмгольца примет вид:

$$dF_T^{\circ} = -RT \ln K_{C,T}.$$

Константа равновесия не зависит от концентрации веществ, но является функцией температуры. Состав реакционной массы можно выразить и через мольные доли компонентов ( $N_i$ ):

$$K_{N,T} = P^{\Delta\nu} [N_Y^y N_L^l / (N_A^a N_B^b)]_{\text{равн}},$$

где  $P$  – общее давление в системе,  $\Delta\nu$  – изменение числа молей.

Если реакция протекает без изменения числа молей, то

$$K_{P,T} = K_{C,T} = K_{N,T}.$$

*Константа равновесия – безразмерная величина.*

Полученные нами выражения полностью справедливы только для идеальных газов или растворов. На практике необходимо учитывать реальные свойства газовых смесей и растворов веществ.

## 1.9. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ

Влияние температуры на константу равновесия химической реакции можно определить, рассмотрев зависимость стандартной свободной энергии Гиббса от температуры.

Из уравнения Гиббса–Гельмгольца  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  и того, что изменение энтропии есть частная производная изменения свободной энергии Гиббса по температуре при постоянном давлении, следует:

$$\Delta G_T = \Delta H_T + T(d\Delta G/dT).$$

Перегруппируем члены этого выражения и разделим его на  $T^2$ :

$$(T d\Delta G - \Delta G_T dT) / T^2 = -(\Delta H_T / T^2) dT.$$

Левая часть последнего уравнения является дифференциалом дроби  $\Delta G/T$ , поэтому

$$d(\Delta G/T) = -(\Delta H_T/T^2) dT$$

или для стандартных условий

$$d(\Delta G_T^\circ/T) = -(\Delta H_T^\circ/T^2) dT.$$

Используя связь стандартной свободной энергии Гиббса с константой равновесия, получим уравнение изобары химической реакции:

$$d \ln K_p^\circ / dT = \Delta H_T^\circ / (RT^2).$$

Уравнение изобары химической реакции было выведено Вант-Гоффом и носит его имя.

**Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852 – 1911)** – нидерландский физикохимик.

*Родился 30 августа 1852 г. в Роттердаме.*

*Окончил Политехническую школу в Делфте (1871). Совершенствовал знания в Лейдене, Бонне, Париже и Утрехте. Доктор философии (1874). Профессор Амстердамского (с 1878), Лейпцигского (с 1887) и Берлинского (с 1896) университетов. Директор Института физической химии в Амстердаме (с 1888 г.).*

*Один из основоположников физической химии и стереохимии. Первым развил теорию пространственного размещения атомов в молекулах органических соединений: стереохимическая гипотеза Вант-Гоффа (1874 – 1875). Разработал теорию разбавленных растворов. Вывел закон осмотического давления (закон Вант-Гоффа).*

*В признание огромной важности открытия законов химической динамики и осмотического давления в растворах Вант-Гофф первым был удостоен Нобелевской премии по химии (1901).*

*Действительный член Прусской АН. Иностраный член-корреспондент Петербургской АН (1895). В 1893 г. получил медаль Г. Дэви.*

Уравнение изобары Вант-Гоффа описывает влияние температуры на константу равновесия при постоянном давлении:

а) для экзотермической реакции ( $\Delta H < 0$ ) производная  $(d \ln K_p)/dT$  отрицательна и константа равновесия уменьшается с увеличением температуры;

б) для эндотермической реакции ( $\Delta H > 0$ ) производная  $(d \ln K_p)/dT$  положительна и константа равновесия реакции увеличивается с ростом температуры.

Используя экспериментальные значения констант равновесия при двух температурах, можно рассчитать тепловой эффект химической реакции по уравнению:

$$\Delta H = RT_1 T_2 (T_2 - T_1)^{-1} \ln (K_2 / K_1).$$

Уравнение изобары Вант-Гоффа, выведенное из термодинамического рассмотрения равновесных процессов, является термодинамическим обоснованием принципа Ле Шателье–Брауна:

*Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать внешними силами, определяющими положение равновесия, то равновесие смещается в том направлении, при котором эффект произведенного воздействия уменьшается.*

Этот принцип в частной форме высказал Я. Вант-Гофф (1884), а А. Ле Шателье в том же году сформулировал его в общем виде.

**Анри Луи Ле Шателье (1850 – 1936)** – французский физикохимик и металлург.

Родился 8 октября 1850 г. в Париже.

Учился в Политехнической школе (с 1869) и Высшей горной школе Париже. Затем был горным инженером в Алжире и Безансоне. Профессор Высшей горной школы (1878 – 1919) и Коллеж де Франс (1898 – 1907). В 1907 – 1925 гг. работал в Парижском университете.

Исследования относятся к физической химии. Предложил оригинальный способ определения теплоемкости газов при высоких температурах. Изучал химические процессы в металлургии. Вывел термодинамическое уравнение, устанавливающее количественную зависимость между растворимостью, температурой процесса растворения и теплотой плавления вещества (1894). В 1901 г. синтезировал аммиак.

Член Парижской АН (1907). Президент Французского химического общества (1931). Иностранный член-корреспондент Петербургской АН (1913) и почетный член АН СССР (1926).

В 1887 году К. Браун теоретически обосновал принцип Ле Шателье и показал, что он является следствием второго закона термодинамики.

**Карл Фердинанд Браун (1850 – 1918)** – немецкий физик.

Родился 6 июня 1850 г. в Фульде.

Окончил Берлинский университет (1872). В 1872 – 1874 гг. работал в Вюрцбургском университете, в 1874 – 1876 гг. – в гимназии в Лейпциге. Профессор Марбургского (1876 – 1880), Страсбургского (1880 – 1883) университетов и Высшей технической школы в Карлсруэ (1883 – 1885). В 1885 – 1895 гг. – профессор Тюбингенского университета, в котором основал Физический институт. С 1895 г. – профессор Страсбургского университета и директор Физического института.

Работы относятся к радиотехнике и радиофизике. В 1909 г. за развитие беспроводной телеграфии был удостоен Нобелевской премии по физике (вместе с Г. Маркони).

Член-корреспондент Берлинской АН (1914).

Используя аналогичный подход для изохорно-изотермных условий проведения химической реакции, получим уравнение изохоры химической реакции Вант-Гоффа.

Для этого рассмотрим зависимость стандартной свободной энергии Гельмгольца от температуры.

Из уравнения  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$  и того, что изменение энтропии есть частная производная изменения свободной энергии Гельмгольца по температуре при постоянном объеме, следует:

$$\Delta F_T = \Delta U_T + T(d\Delta F / dT).$$

Перегруппируем члены этого выражения и разделим на  $T^2$ :

$$(T d\Delta F - \Delta F_T dT) / T^2 = -(\Delta U_T / T^2) dT.$$

Левая часть последнего уравнения является дифференциалом дроби  $\Delta F/T$ , поэтому:

$$d(\Delta F/T) = -(\Delta U_T / T^2) dT$$

или для стандартных условий:

$$d(\Delta F_T^\circ / T) = -(\Delta U_T^\circ / T^2) dT.$$

Используя связь стандартной свободной энергии с константой равновесия, приходим к уравнению изохоры химической реакции:

$$d \ln K_C^\circ / dT = \Delta U_T^\circ / (RT^2).$$

Уравнение изохоры Вант-Гоффа показывает влияние температуры на константу равновесия химической реакции при постоянном объеме.

## 1.10. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Число молей компонентов термодинамической системы в ходе химического или физического процесса может изменяться. В гомогенной химической реакции число молей реагентов уменьшается, а число молей продуктов реакции увеличивается. В физическом процессе, например при испарении вещества, наблюдается переход молекул из одной фазы в другую. При этом изменяется их число в жидкой и газообразной фазах. Это обстоятельство требуется учитывать в термодинамическом описании физико-химических реакций.

Рассмотрим изобарно-изотермный процесс (идеальный газ). Значение свободной энергии Гиббса будет определяться давлением, температурой и числом молей ( $n_i$ ) участников процесса:

$$G = f(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i).$$

Полный дифференциал этой функции через частные производные можно представить в следующем виде:

$$dG = (\partial G / \partial T)_{p, n_i} dT + (\partial G / \partial p)_{T, n_i} dp + (\partial G / \partial n_1)_{p, T, n_j} dn_1 + (\partial G / \partial n_2)_{p, T, n_j} dn_2 \dots,$$

где  $n_i$  – число молей всех компонентов;  $n_j$  – число молей всех компонентов, кроме того, изменение которого рассматривается.

Третий и последующие члены этого уравнения отличаются друг от друга только рассматриваемым компонентом, число молей которого изменяется в ходе процесса.

Частная производная свободной энергии Гиббса по числу молей  $i$ -го компонента при постоянных давлении, температуре и числе молей остальных компонентов системы называется *химическим потенциалом*. Эта величина введена в химическую термодинамику Гиббсом. Обозначается химический потенциал символом  $\mu$ .

В общем случае выражение для химического потенциала  $i$ -го компонента имеет вид:

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_j} dn_i.$$

Химический потенциал чистого вещества равен его свободной энергии Гиббса:

$$\mu_i = G_i.$$

При постоянных значениях температуры и давления полный дифференциал свободной энергии Гиббса записывается следующим образом:

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i.$$

Для равновесного состояния термодинамической системы ( $dG = 0$ ) получим

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i = 0 \quad \text{или} \quad \sum (\mu_i dn_i)_{p, T} = 0.$$

Аналогичное выражение получается и при постоянных объеме и температуре

$$dF_{v, T} = \sum (\mu_i dn_i)_{v, T}.$$

При достижении равновесия полный дифференциал энергии Гельмгольца также равен нулю:

$$\sum (\mu_i dn_i)_{v, T} = 0.$$

Таким образом, для термодинамических систем с переменным числом молей веществ критерии самопроизвольности и равновесия можно выразить через химические потенциалы реагентов и продуктов реакции.

Если известна зависимость химического потенциала от температуры и давления, то можно выразить равновесные свойства чистых газов и их смесей через параметры состояния.

Для чистого газа при постоянной температуре полный дифференциал свободной энергии Гиббса равен:

$$dG = d\mu = vdp.$$

Интегрирование последнего уравнения приводит к выражению:

$$\mu = \text{const} + \int vdp,$$

где  $v$  – объем одного моля чистого газа;  $\text{const}$  – константа интегрирования, зависящая от давления.

Учитывая уравнение Менделеева–Клапейрона для одного моля идеального газа  $pV = RT$ , запишем:

$$d\mu = RTp^{-1}dp.$$

При изменении давления от  $p_1$  до  $p_2$  получим:

$$\Delta\mu = RT \ln (p_2/p_1).$$

При  $p_1 = 1$  Атм и  $p_2 = p$  выражение для химического потенциала идеального газа примет вид:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln p,$$

где  $\mu^\circ$  – стандартный химический потенциал идеального газа при  $p = 1$  Атм.

В смеси идеальных газов химический потенциал некоторого газа ( $\mu_i$ ) будет равен

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i,$$

где  $\mu_i^\circ$  – стандартный химический потенциал  $i$ -го идеального газа;  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го идеального газа.

Если парциальное давление идеального газа изменяется от  $p_{i,1}$  до  $p_{i,2}$ , то изменение химического потенциала можно представить в виде

$$\Delta\mu_i = RT \ln (p_{i,2}/p_{i,1}).$$

На практике мы имеем дело с реальными газами, поэтому необходимо учитывать зависимость их объема от давления и температуры. Согласно Льюису, для этого необходимо в уравнении для вычисления химического потенциала идеального газа давление (парциальное давление) заменить переменной величиной, называемой летучестью или фугитивностью ( $f$ ).

*Фугитивность – это величина, которую подставляют в выражение для химического потенциала идеального газа, чтобы получить действительное значение его для реального газа.*

Таким образом, для реального газа можно записать:

$$\mu = \mu^* + RT \ln f, \quad \Delta\mu = RT \ln (f_2/f_1),$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i, \quad \Delta\mu_i = RT \ln (f_{i,2}/f_{i,1}),$$

где  $\mu^*$  – стандартный химический потенциал реального газа;  $\mu_i^*$  – стандартный химический потенциал  $i$ -го компонента реального газа в газовой смеси при парциальной летучести его равной единице.

Отношение фугитивности к давлению реального газа называют коэффициентом фугитивности ( $\gamma$ ):

$$\gamma = f / p.$$

Для смеси газов используют парциальные значения коэффициента фугитивности ( $\gamma_i$ ):

$$\gamma_i = f_i / p_i.$$

Коэффициент фугитивности является безразмерной величиной (фугитивность имеет ту же размерность, что и давление).

Коэффициент фугитивности реального газа можно вычислить, используя принцип соответственных состояний:

*при одинаковых приведенных параметрах все газы обладают близкими свойствами.*

Приведенным параметром называют отношение данного параметра к его критическому значению.

Приведенное давление ( $\pi$ ) рассчитывается по формуле:

$$\pi = p / p_{\text{крит}},$$

где  $p_{\text{крит}}$  – критическое давление.

Приведенная температура ( $\tau$ ) вычисляется по уравнению:

$$\tau = T / T_{\text{крит}},$$

где  $T_{\text{крит}}$  – критическая температура.

Коэффициент фугитивности приближенно определяют графическим путем при разных значениях приведенной температуры. График строится в координатах  $(\lg \gamma)_\tau - (\lg \pi)_\tau$ .

Перейдем к рассмотрению вопроса о химическом потенциале веществ в идеальных и реальных растворах.

Величина химического потенциала  $i$ -го компонента в жидком или твердом растворе зависит от его концентрации (мольная доля, моляльность, молярность).

Например, зависимость химического потенциала  $i$ -го компонента от его мольной доли в растворе примет вид:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln N_i,$$

где  $\mu_i^\circ$  – химический потенциал чистого вещества при  $N_i = 1$ .

Реальные растворы отличаются по свойствам от идеальных растворов. В них наблюдаются различные межмолекулярные взаимодействия. Г. Льюис ввел в термодинамику понятие – активность  $i$ -го компонента раствора ( $a_i$ ).

*Активность  $i$ -го компонента раствора ( $a_i$ ) – это величина, которую необходимо подставить в уравнение для химического потенциала вещества в идеальном растворе, чтобы получить действительное значение химического потенциала рассматриваемого компонента в реальном растворе.*

Отклонение свойств реального раствора  $i$ -го компонента от идеаль

ного можно учесть с помощью коэффициента активности этого компонента ( $\gamma_i$ ).

*Коэффициент активности  $i$ -го компонента – это отношение активности компонента к его концентрации.*

При расчете коэффициента активности можно пользоваться различными способами выражения концентрации:

$$\gamma_N = a_N/N; \quad \gamma_m = a_m/m; \quad \gamma_c = a_c/c,$$

где  $N$  – мольная доля вещества в растворе,  $m$  – моляльность раствора,  $c$  – молярность раствора.

В общем случае можно записать выражения для расчета химического потенциала следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i, \quad \Delta\mu_i = RT \ln (a_{i,2}/a_{i,1}),$$

где  $\mu_i^*$  – стандартный химический потенциал  $i$ -го компонента в реальном растворе при его активности равной единице.

Стандартное состояние в случае двух взаимно неограниченно растворимых жидкостей:  $\gamma_N = 1$  и  $a_N = 1$  (чистая жидкость). Такое состояние называют *первым стандартным состоянием*.

Для растворенного вещества (электролита или неэлектролита) пользуются вторым стандартным состоянием:

$$N = 1, \gamma_N = 1, a_N = 1; \quad m = 1, \gamma_m = 1, a_m = 1; \quad c = 1, \gamma_c = 1, a_c = 1.$$

Если концентрация выражена в мольных долях, то используют термин “*рациональный коэффициент активности*”, если применяют – в молярности или моляльности, то употребляют термин “*практический коэффициент активности*”.

Заменять значение концентрации вещества на значение активности необходимо уже при содержании его в растворе более 0,0001 моля на  $\text{дм}^3$ .

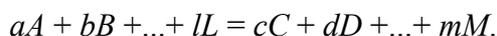
В сильно разбавленных растворах допустимо считать, что коэффициент активности равен единице.

Итак, нами рассмотрены вопросы термодинамики химических реакций (в некоторых условиях существования термодинамических систем), позволяющие определить термодинамическую вероятность их протекания, равновесный выход продуктов, влияние температуры процесса, давления или концентрации веществ на равновесие реакции.

## 2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

### 2.1. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Рассмотрим химическую реакцию, стехиометрическое уравнение которой имеет в общем случае вид:



При постоянной температуре и постоянном давлении и заданной среде, в которой протекает химический процесс, скорость химического превращения, согласно Гульдбергу и Вааге, является функцией концентрации реагентов:

$$v = k [A]^a [B]^b \dots [L]^l,$$

где  $v$  – скорость химической реакции;  $[A], [B] \dots [L]$  – концентрации реагентов;  $a, b \dots l$  – стехиометрические коэффициенты уравнения химической реакции;  $k$  – константа скорости химической реакции.

Сумма стехиометрических коэффициентов для реагентов химической реакции называется *формальным порядком* или *молекулярностью* химической реакции.

**Като Максимилиан Гульдберг (1836 – 1902)** – норвежский физикохимик и математик.

Родился 11 августа 1836 г.

Окончил университет в Кристиании (1859). Преподавал математику в средней школе, в Королевской военной академии (1861), в университете Кристиании (с 1867; с 1869 – профессор математики). Основные работы – в области химической кинетики и термодинамики. Вместе с П. Вааге открыл закон действующих масс (1864 – 1867). Член Норвежской АН (1867).

**Петер Вааге (1833 – 1900)** – норвежский физикохимик и минералог.

Родился 29 июня 1833 г. в Флеккефьорде.

Учился медицине и минералогии в университете Кристиании (1854 – 1858), затем – химии во Франции и Германии. С 1861 г. работал в университете Кристиании (с 1862 – профессор). Основные научные работы относятся к химической кинетике и термодинамике. Исследования проводил совместно с К. М. Гульдбергом. Член Норвежской АН (1863).

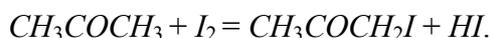
Однако уравнение Гульдберга и Вааге выполняется не всегда. На практике скорость реакции пропорциональна концентрациям реагентов, взятым в степенях  $n_i$ , отличающихся от стехиометрических коэффициентов уравнения химической реакции.

Часто встречаются химические реакции, для которых справедливо выражение:

$$v = k [A]^{n_1} [B]^{n_2} \dots [L]^{n_l}.$$

Это уравнение называется *кинетическим уравнением химической реакции*, а сумма частных порядков ( $n = \sum n_i$ ) носит название “*кинетический порядок химической реакции*” или “*порядок реакции*”.

Если кинетический порядок химической реакции равен формальному порядку, то кинетическое и стехиометрическое уравнения реакции соответствуют друг другу. Такое соответствие встречается в простых реакциях, но чаще его не наблюдается. Рассмотрим, например, бимолекулярную реакцию ацетона с йодом:



Экспериментально установлено, что ее скорость зависит только от концентрации ацетона:

$$v = k [CH_3COCH_3].$$

Скорость данной реакции не зависит от концентрации йода, так как самой медленной стадией процесса является первая стадия (енольного перехода):



Самая медленная стадия химической реакции определяет скорость химического превращения в целом и называется *лимитирующей стадией*.

Кинетическое уравнение химической реакции обладает особенностями, отличающими его от других зависимостей, используемых в химической кинетике:

– вид кинетического уравнения, константа скорости и порядок реакции не зависят от того,

протекает ли процесс в замкнутой или открытой системе;

– результаты исследования кинетики в открытой системе могут быть перенесены на процессы в замкнутой системе;

– кинетическое уравнение не зависит от начальных условий и справедливо для широкого интервала экспериментальных данных.

## 2.2. КОНСТАНТА СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Множитель  $k$  в кинетическом уравнении показывает, с какой скоростью протекает процесс при концентрациях реагентов равных единице, и называется константой скорости химической реакции.

Выведем выражения для аналитического расчета констант скорости реакций 1, 2 и 3-го порядков.

Для этого разделим переменные в дифференциальном уравнении, описывающем скорость реакции соответствующего порядка, и возьмем определенный интеграл, считая, что в начальный момент времени концентрация реагента равна  $C_0$ .

Тогда для реакции первого порядка будем иметь

$$-dC/dt = k_1 C; \quad -C^{-1} dC = k_1 dt; \quad -\int_{C_0}^C C^{-1} dC = \int_0^t k_1 dt;$$

$$\ln C_0 - \ln C = k_1 t; \quad k_1 = t^{-1} \ln (C_0 / C).$$

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность  $c^{-1}$ .

Для реакции второго порядка при одинаковых значениях начальных концентраций реагентов получим:

$$-dC/dt = k_2 C^2; \quad -C^{-2} dC = k_2 dt; \quad -\int_{C_0}^C C^{-2} dC = \int_0^t k_2 dt;$$

$$C^{-1} - C_0^{-1} = k_2 t; \quad k_2 = t^{-1} (C^{-1} - C_0^{-1}).$$

Константа скорости реакции второго порядка имеет размерность  $M^{-1} \cdot c^{-1}$  или  $л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$ .

В случае реакции третьего порядка будем иметь:

$$-dC/dt = k_3 C^3; \quad -C^{-3} dC = k_3 dt; \quad -\int_{C_0}^C C^{-3} dC = \int_0^t k_3 dt;$$

$$C^{-2} - C_0^{-2} = 2k_3 t; \quad k_3 = 0,5 t^{-1} (C^{-2} - C_0^{-2}).$$

Константа скорости реакции третьего порядка имеет размерность  $M^{-2} \cdot c^{-1}$ ;  $л^2 \cdot моль^{-2} \cdot c^{-1}$ .

Сравнение констант скоростей реакций различных порядков бессмысленно, так как это различные физические величины.

## 2.3. ПЕРИОД ПОЛУПРЕВРАЩЕНИЯ

Время, в течение которого расходуется половина исходного количества реагента, называют периодом полупревращения.

Исходя из данного определения, получим уравнения для расчета периода полупревращения реагента в реакциях различных порядков:

$$t_{1/2} = k_1^{-1} \ln 2; \quad t_{1/2} = (k_2 C_0)^{-1}; \quad t_{1/2} = 1,5(k_3 C_0^2)^{-1}.$$

Как следует из полученных уравнений, период полупревращения:

- для реакций 1-го порядка не зависит от концентрации реагента;
- для реакций 2-го порядка обратно пропорционален концентрации реагента;
- для реакций 3-го порядка обратно пропорционален квадрату начальной концентрации реагента.

#### 2.4. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Кинетический порядок химической реакции можно определить несколькими способами:

1) определяют мгновенные скорости химической реакции ( $dC_i/dt$ ) графическим путем и вычисляют порядок реакции по уравнению (способ был предложен Вант-Гоффом):

$$n = \frac{\ln(dC_1/dt) - \ln(dC_2/dt)}{\ln C_1 - \ln C_2};$$

2) подставляют экспериментальные данные в уравнения константы скорости химической реакции различных порядков; порядок химической реакции соответствует уравнению, расчеты по которому дают постоянное значение константы скорости реакции;

3) графическим путем определяют зависимость периода полупревращения от начальной концентрации; порядок реакции определяется по характеру зависимости  $t_{1/2} = f(C)$  в соответствии с материалом, изложенным в разделе 2.3 настоящей главы.

#### 2.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Вант-Гофф Я. Х. установил, что скорость химической реакции зависит от температуры: при увеличении температуры на десять градусов скорость химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза. Объяснение этому факту дал С. А. Аррениус. Он предложил теорию активных столкновений, согласно которой химическому превращению подвергаются лишь те 3 сталкивающихся молекул, которые обладают достаточной для этого энергией.

*Наименьшая энергия, необходимая сталкивающимся молекулам реагентов для вступления в химическую реакцию, называется энергией активации.*

**Сванте Август Аррениус (1859 – 1927)** – шведский физикохимик.

*Родился 19 февраля 1859 г. в имении Вейк (близ Упсалы).*

*Окончил Упсальский университет (1878). Совершенствовал образование в Физическом институте Королевской шведской АН в Стокгольме (1881 – 1883). Работал в Упсальском университете (1884 – 1885), в Рижском политехническом институте у В. Ф. Оствальда (1886), в университетах Вюрцбурга и Граца (1886 – 1887), в Амстердамском университете в лаборатории Я. Х. Вант-Гоффа (1888). С 1891 г. – в Стокгольмском университете (1895 – профессор, с 1897 – ректор). В 1905 – 1927 гг. – директор Нобелевского института в Стокгольме.*

*Один из основоположников физической химии. Основные работы посвящены учению о растворах и кинетике химических реакций. Ряд работ относятся к космологии и астрофизике.*

*В признание особого значения теории электролитической диссоциации для развития химии в 1903 г. награжден Нобелевской премией по химии.*

*Член Королевской шведской АН (1901). Иностраннный член-корреспондент Петербургской АН (1903). Почетный член АН СССР (1926).*

В большинстве случаев зависимость константы скорости химической реакции от температуры

описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp(-E^*/RT),$$

где  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $E^*$  – энергия активации;  $k_0$  – постоянная равная  $k$  при  $T \rightarrow \infty$ .

Поскольку концентрации реагирующих веществ, практически не зависят от температуры (особенно, если концентрации выражены в моляльностях), то и уравнение для зависимости скорости химической реакции от температуры получается такого же вида:

$$v = v_0 \exp[-E^*/RT],$$

где  $v_0$  – скорость химической реакции при  $\lim_{T \rightarrow \infty} (1/T) = 0$ .

Для простых реакций параметр  $E^*$  показывает, какой наименьшей энергией (в расчете на один моль) должны обладать реагирующие частицы, чтобы они могли вступить в химическую реакцию. Частицы, энергия которых больше или равна  $E^*$ , называются *активными*.

Энергию активации и предэкспоненциальный множитель можно определить аналитическим или графическим путем, прологарифмировав уравнение Аррениуса. Сначала рассчитывают энергию активации по данным измерения константы скорости реакции при двух температурах:

$$E^* = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1},$$

а затем – логарифм предэкспоненциального множителя:

$$\ln k_0 = \ln k + E^*(RT)^{-1}.$$

Для определения указанных величин графическим способом необходимо построить график в координатах  $\ln k - 1/T$ . Тангенс угла наклона полученной прямой равен отношению энергии активации к универсальной газовой постоянной ( $E^*/R$ ), а отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен логарифму предэкспоненциального множителя ( $\ln k_0$ ).

Для сложных реакций уравнение Аррениуса может оказаться неприменимым. Более того, оно не строго и для простых реакций, хотя отклонения наблюдаются лишь при очень точных измерениях. Заметим, что, когда полагают  $k_0$  или  $v_0$  и  $E^*$  зависящими от  $T$ , функцию  $E^*$  также называют энергией активации. В этом случае пользуются уравнением:

$$E^* = RT^2(d \ln k / dT) = RT^2(d \ln v / dT).$$

Например, энергия активации для реакции полимеризации метилметакрилата уменьшается примерно в три раза в интервале температур от 298 до 228 К.

В сложных реакциях, состоящих из нескольких стадий,  $E^*$  не имеет такого простого физического смысла, а является некоторой функцией энергий активации отдельных стадий. Часто говорят об энергии активации и в этом случае, но правильное название – эффективная или эмпирическая энергия активации.

Иногда для оценки влияния температуры на скорость реакции используют коэффициент Вант-Гоффа ( $\gamma$ ), показывающий, во сколько раз изменяется скорость химической реакции при увеличении температуры на десять градусов:  $\gamma = v_{T+10} / v_T$ . Коэффициент Вант-Гоффа можно вычислить по уравнению:

$$\gamma = \exp\{10E^*/[RT(T + 10)]\}.$$

## 2.6. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Как уже упоминалось, химические реакции протекают в несколько стадий. Каждая стадия может рассматриваться как элементарный акт химической реакции.

В любом элементарном акте химической реакции принимает участие совокупность атомов. В начале процесса они сгруппированы в исходные частицы (молекулы, ионы, радикалы и т.п.), а к концу процесса – в продукты химической реакции.

Например, в реакции  $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  в элементарном акте химической реакции участвует система, состоящая из девяти атомов углерода, водорода и кислорода, которые сначала входили в молекулы диоксида углерода и водорода, а в конце процесса – в молекулы воды и метанола.

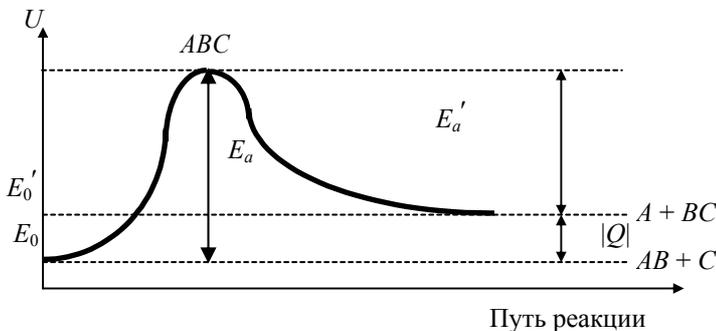
В ходе элементарного акта химической реакции система атомов проходит через ряд промежуточных состояний.

Последовательность промежуточных состояний, через которые проходит система атомов в ходе элементарного акта, называется путем реакции.

Независимо от того, каким путем проходил элементарный акт химической реакции  $AB + C \rightarrow A + BC$ , система переходит из состояния  $AB + C$  в промежуточное состояние с образованием  $ABC$ . При этом

происходит некоторое возрастание энергии. Потенциальная энергия в точке перевала обозначается  $E_a$  и отсчитывается от уровня  $AB + C$  (рис. 2.1). Затем система переходит в состояние  $A + BC$ , и ее энергия понижается. В этом случае говорят, что система в ходе элементарного акта преодолевает потенциальный барьер. Состояние системы атомов  $ABC$ , соответствующее  $E_a$ , называется переходным состоянием или активированным комплексом.

Предположим, что система атомов совершает гармонические колебания. Тогда на основании квантово-механической теории можно считать, что энергия колебаний  $E$  в молекулах не может быть меньше чем  $(h\nu)/2$



**Рис. 2.1. Изменение энергии в ходе элементарного акта реакции**

**ДЛЯ ОТДЕЛЬНОГО КОЛЕБАНИЯ. ОТСЮДА ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМЫ АТОМОВ В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ НЕ МОЖЕТ БЫТЬ МЕНЬШЕ НЕКОТОРОЙ НУЛЕВОЙ ЭНЕРГИИ:**

$$E_0 = h(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_i) / 2,$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $\nu_i$  – частота колебаний атомов в исходном состоянии.

Активированный комплекс обладает дополнительными колебаниями с энергией не меньшей:

$$(E_0^\ddagger)' = h(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots + \nu_J) / 2,$$

где  $\nu_J$  – частота колебаний атомов активированного комплекса.

Следовательно, полная энергия активированного комплекса не может быть меньше его нулевой энергии:

$$E_0^\ddagger = E_0 + (E_0^\ddagger)'$$

Отсюда, для протекания элементарного акта химической реакции система атомов должна обладать энергией, не меньшей нулевой энергии активированного комплекса. Разность нулевых энергий системы в исходном и переходном состояниях называют истинной энергией активации и обозначают  $E_a$ .

*Истинной энергией активации элементарного акта химической реакции называется минимальная энергия, которой должна обладать исходная система атомов сверх своей нулевой энергии для осуществления данного химического превращения.*

Для обратной реакции (превращение продуктов реакции в исходные вещества) истинная энергия активации  $E_a'$  равна разности нулевой энергии активированного комплекса и нулевой энергии продуктов реакции. Учитывая вышеизложенное, можно прийти к выводу, что в ходе обратимой реакции высвобождается энергия при абсолютном нуле температуры в расчете на один моль:

$$Q = E_a' - E_a = E_0 - E_0'$$

Эта энергия является тепловым эффектом химической реакции при абсолютном нуле температуры (рис. 2.1).

Любой химический процесс является экзотермическим в одном направлении и эндотермическим в обратном направлении.

*Истинную энергию экзотермического процесса называют активационным барьером ( $E^*$ ).*

С учетом этого определения для экзо- и эндотермического направлений химической реакции будем иметь

$$E_{a, \text{экз}} = E^*; \quad E_{a, \text{энд}} = E^* + |Q|.$$

## 2.7. ТЕОРИЯ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость, константу скорости и энергию активации химической реакции обычно определяют экспериментально при некоторых заданных условиях. Если при расчете кинетических параметров химических реакций использованы экспериментальные результаты для другой реакции или той же реакции в иных условиях, то получают относительные значения скорости химической реакции.

Практический интерес представляет расчет абсолютных значений скорости химической реакции исходя из свойств реагирующих частиц (атомов, молекул, ионов и т.д.).

Уравнение для расчета абсолютных скоростей химических реакций выведено Эйрингом и Поляни.

**Майкл Поляни (1891 – 1976)** – английский физикохимик.

Родился 12 марта 1891 г. в Будапеште.

Окончил Будапештский университет (доктор медицины, 1913). Изучал химию в Высшей технической школе в Карлсруэ. Работал в Будапеште и Берлине (1919 – 1933), в Манчестерском университете (1933 – 1958; до 1948 – профессор физической химии, затем – общественных наук), в Оксфордском университете (1959 – 1961). С 1962 г. жил и работал в США.

Основные работы посвящены химической кинетике и изучению кристаллических структур. Совместно с И. Хориути разработал молекулярную модель элементарного акта электрохимической реакции (1935).

Член Лондонского королевского общества (1944).

**Генри Эйринг (1901 – 1981)** – американский физикохимик.

Родился 20 февраля 1901 г. в Колонил-Юарец (Мексика).

Окончил университет штата Аризона (1924). Работал там же (1924 – 1925), в Калифорнийском университете в Беркли (1925 – 1927) и в Висконсинском университете (1927 – 1928). В 1931 – 1946 гг. преподавал в Принстонском университете (с 1938 – профессор), в 1946 – 1967 гг. – в университете штата Юта.

Основные работы относятся к квантовой химии и химической кинетике. Одним из первых применил методы квантовой механики в химии. Ввел в химию термин “активированный комплекс” (1935). Автор (1935, вместе с М. Поляни и М. Г. Эвансом) теории абсолютных скоростей реакций, включающей метод переходного состояния.

Член Национальной АН США (1945). Член Американской академии искусств и наук (1958). Президент Американского химического общества (1962).

Рассмотрим предложенный ими метод активированного комплекса.

Система атомов в ходе элементарного акта образует активированный комплекс (см. раздел 2.6), который неизбежно переходит в продукты реакции, так как энергия активированного комплекса больше его нулевой энергии (если бы эта энергия была меньше, то система не достигла бы переходного состояния).

Число частиц, обладающих необходимой для этого энергией, определяется законом распределения Максвелла – Больцмана.

Считаем, что скорость элементарного акта реакции:

$$v = c^\ddagger / t,$$

где  $c^\ddagger$  – число частиц, преодолевающих активационный барьер в ходе элементарного акта химической реакции;  $t$  – время прохождения элементарного акта химической реакции.

Изменение энергии Гиббса в элементарном акте реакции может быть описано уравнением

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T\Delta S_0^\ddagger,$$

где  $\Delta G_0^\ddagger$  – свободная энергия активации;  $\Delta H_0^\ddagger$  – теплота (энтальпия) активации;  $\Delta S_0^\ddagger$  – энтропия активации.

Тогда для константы скорости элементарного акта получим

$$k = (kT/h) \exp\{(T\Delta S_0^\ddagger - \Delta H_0^\ddagger) / (RT)\},$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

**Людвиг Больцман (1844 – 1906)** – австрийский физик-теоретик.

Родился 20 февраля 1844 г. в Вене.

Окончил Венский университет (1866). Профессор университетов в Граце (1869 – 1873 и 1876 – 1889), Вене (1873 – 1876, 1894 – 1900 и с 1903), Мюнхене (1889 – 1894) и Лейпциге (1900 – 1902).

Один из основоположников классической статистической физики. Основные работы посвящены кинетической теории газов, термодинамике и теории излучения. Вывел в 1866 г. закон распределения газовых молекул по скоростям (статистика Больцмана). Применяя статистические методы к кинетической теории идеальных газов, вывел (1872) основное кинетическое уравнение газов. Связал энтропию физической системы с вероятностью ее состояния (1872) и доказал статистический характер второго начала термодинамики, опровергнув гипотезу тепловой смерти Вселенной.

Член Австрийской АН (1895), член-корреспондент Петербургской АН (1899).

Важным практическим вопросом химической кинетики является нахождение энтальпии, энтропии и истинной энергии активации по экспериментальным значениям константы скорости элементарного акта.

Эмпирическая энергия активации может быть рассчитана из данных зависимости константы скорости реакции от температуры.

С учетом теории активированного комплекса можно записать

$$E^* = RT^2 (d \ln k / dT) = RT + \Delta G_0^\ddagger + T \Delta S_0^\ddagger = RT + \Delta H_0^\ddagger.$$

Отсюда для расчета энтальпии активации получим уравнение

$$\Delta H_0^\ddagger = E^* - RT.$$

Рассчитать энтропию активации элементарного акта реакции можно с использованием экспериментального значения  $k_0$

$$\Delta S_0^\ddagger = R (\ln k_0 - \ln k - \ln T + \ln h).$$

Такой подход к определению энтропии и энтальпии активации широко используется в химической кинетике.

Определение истинной энергии активации затруднено, так как теплоемкость активированных комплексов измерить нельзя, и неизвестна форма потенциальной поверхности, отвечающей пути реакции. Поэтому оценить истинную энергию активации можно лишь приближенно с погрешностью до 1,5 кДж/моль. Однако этой точности вполне достаточно для практических целей, так как экспериментально величина эмпирической энергии активации определяется с большей погрешностью (3...4 кДж/моль).

До сих пор мы считали, что система атомов активированного комплекса неизбежно превращается в продукты реакции. Но, согласно теории вероятности, в “перевальной точке” потенциальной кривой возможен процесс превращения активированного комплекса в исходные частицы. Вероятность такого процесса учитывается *трансмиссионным коэффициентом*  $\chi$ , величина которого лежит в пределах от нуля до единицы. Уравнение для расчета константы скорости химической реакции приобретает вид:

$$k = (\chi kT/h) \exp \{ (T \Delta S_0^\ddagger - \Delta H_0^\ddagger) / (RT) \}.$$

Трансмиссионный коэффициент также называют *коэффициентом перехода*.

Рассмотренные в главе 2 вопросы являются основой для глубокого изучения кинетики химических реакций. Подробно с практическим использованием кинетического описания химических реакций сложных типов (односторонних и двусторонних моно-, би- и тримолекулярных, цепных, каталитических, фотохимических и т. п.), протекающих в закрытых и открытых системах, читатель может познакомиться в книге “Курс химической кинетики” Н. М. Эмануэля и Д. Кнорре [2].

**Николай Маркович Эмануэль (1915 – 1984)** – физикохимик.

Родился 1 октября 1915 года в Тиме (Курская область).

Окончил Ленинградский политехнический институт (1938). С 1938 г. работал в Институте химической физики АН СССР, одновременно (с 1944) – в МГУ (с 1950 – профессор).

Основные работы посвящены исследованию кинетики химических реакций и биологических процессов. Внес крупный вклад в теорию и практику процессов жидкофазного окисления органических веществ, в изучение механизма действия ингибиторов, гомогенных и гетерогенных катализаторов этих процессов, в исследование кинетики деструкции и стабилизации полимеров.

Академик АН СССР (1966). Главный редактор журнала “Успехи химии” (1971). Академик-секретарь Отделения общей и технической химии АН СССР (1975). Герой Социалистического Труда (1981). Член многих академий наук.

**Дмитрий Георгиевич Кнорре** – химик и биохимик.

Родился 28 июля 1926 г. в Ленинграде.

Окончил Московский химико-технологический институт (1947). Работал в Институте химической физики АН СССР, с 1961 г. – в Институте органической химии СО АН СССР (Новосибирск), одновременно

(с 1961) преподает в Новосибирском университете. С 1984 г. – директор Института биоорганической химии СО АН СССР.

Работы относятся к химической кинетике и молекулярной биологии. Исследовал цепные вырожденно-разветвленные реакции (до 1961). Предложил метод аффинного мечения функциональных центров рибосомы.

Академик АН СССР (1981). Академик-секретарь Отделения биохимии, биофизики и химии физиологически активных соединений (1990). Ленинская премия (1990).

### 3. ИОНИКА

#### 3.1. УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Согласно С. Аррениусу, при растворении в растворителе (например, в воде) электролиты диссоциируют на ионы: катионы и анионы. Перенос электричества в растворах электролитов обеспечивается ионами. Анионы в растворе электролита перемещаются к положительно заряженному электроду, а катионы – к отрицательно заряженному электроду (рис. 3.1).

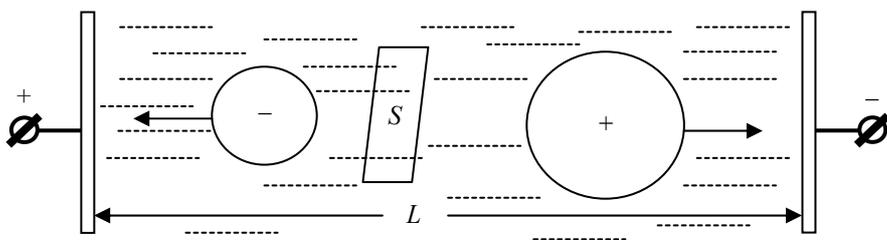


Рис. 3.1. Схема движения ионов электролита в электрическом поле

Допустим, что в растворе находятся несколько различных сортов ионов. Скорость движения  $i$ -го иона в электрическом поле обозначим:  $v_i$ , м/с; его концентрацию –  $c_i$ , кмоль-экв/л; расстояние между электродами –  $L$ , м; разность электрических потенциалов между электродами –  $U$ , В; площадь поперечного сечения столба раствора электролита –  $S$ , м<sup>2</sup>;  $t$  – время, с.

Под воздействием электрического поля через поперечное сечение  $S$  за время  $t$  переместится  $v_i S c_i t$  ионов  $i$ -го сорта. Учитывая закон М. Фарадея (1 моль-экв ионов переносит 96484,56 Кл электричества), можно рассчитать количество электричества  $q_i$ , переносимое  $i$ -ми ионами за время  $t$ :

$$q_i = F v_i S c_i t.$$

Общее количество электричества, переносимое всеми ионами за 1 с, есть сила тока –  $I$ , А:

$$I = q_i / t; \quad I = F \sum_{i=1}^z (v_i S c_i).$$

Как известно, скорость движения ионов пропорциональна напряженности электрического поля ( $U/L$ )

$$v = u U / L,$$

где  $u$  – абсолютная подвижность иона, м<sup>2</sup>·В<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>).

Отсюда

$$I = F \sum_{i=1}^z (u_i S c_i U / L).$$

Учитывая закон Ома ( $U = IR = \rho L / S$ , где  $\rho$  – удельное сопротивление, Ом·м), получим

$$\rho^{-1} = F \sum_{i=1}^z (u_i c_i).$$

Величина  $\rho^{-1}$  называется *удельной электропроводностью* и обозначается  $\kappa$ .

*Удельная электропроводность раствора электролита – это электропроводность его столба длиной 1 м и площадью поперечного сечения 1 м<sup>2</sup>.*

Удельная электропроводность имеет размерность Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> (См/м).

Скорость движения ионов увеличивается с ростом температуры, и поэтому растет удельная электропроводность. Эмпирическое уравнение зависимости удельной электропроводности от температуры имеет вид:

$$\kappa_t = \kappa_{25} [1 + a(t - 25)],$$

где  $a = 0,016$  (сильные кислоты);  $a = 0,019$  (сильные основания),  $a = 0,022$  (соли).

### 3.2. ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Произведение  $u_i F$  называют эквивалентной электропроводностью (подвижностью)  $i$ -го иона и обозначают  $\lambda_i$ . Размерность эквивалентной электропроводности – Ом<sup>-1</sup>·м<sup>2</sup> моль-экв<sup>-1</sup>.

*Эквивалентная электропроводность – это электропроводность раствора, содержащего один килоэквивалент электролита и помещенного между электродами, находящимися на расстоянии один метр.*

Для 1–1 валентного сильного электролита имеем:

$$\kappa = F(u_+ + u_-)C_i, \quad \kappa = (\lambda_+ + \lambda_-)C_i \quad \text{или} \quad \kappa = \lambda/V,$$

где  $\lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ ;  $V = 1/C_i$ .

Слабые электролиты диссоциируют частично.

*Доля молекул, распавшихся на ионы, от всех растворенных молекул называется степенью диссоциации ( $\alpha$ ).*

Степень диссоциации слабого электролита изменяется в пределах от нуля до единицы. Учитывая это, можно записать уравнение, связывающее удельную электропроводность с эквивалентной:

$$\kappa = (\lambda_+ + \lambda_-)\alpha C_i \quad \text{или} \quad \kappa = \lambda\alpha C_i.$$

Скорость движения ионов, их абсолютная подвижность и эквивалентная электропроводность зависят от концентрации ионов. Эта зависимость определяется электростатическим взаимодействием ионов между собой и молекулами растворителя, сопровождающимся образованием ионных атмосфер, ионных двойников, тройников и т.д. Во внешнем электрическом поле ионная атмосфера движется в направлении, обратном движению иона. Наблюдающееся при этом замедление движения ионов называется электрофоретическим торможением. Старая ионная атмосфера при движении иона разрушается, а ион, продолжая свое движение в электрическом поле, создает новую ионную атмосферу. Время, необходимое иону для восстановления ионной атмосферы, называют временем релаксации.

*Замедление движения иона, возникающее из-за процессов разрушения и создания ионной атмосферы, называют релаксационным торможением.*

По мере разбавления раствора эти эффекты уменьшаются, и в сильно разбавленных растворах электролитов ими можно пренебречь. При бесконечном разведении раствора электролита  $u_i$  и  $\lambda_i$  принимают максимальные значения и обозначаются:  $u_{\infty,i}$ ,  $\lambda_{\infty,i}$ .

Эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разведении равна (закон Кольрауша):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty,+} + \lambda_{\infty,-}.$$

Эквивалентная электропроводность растворов сильных электролитов может быть рассчитана по уравнению Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C},$$

где  $A$  – постоянная, зависящая от температуры и типа растворителя.

**Фридрих Вильгельм Георг Кольрауш (1840 – 1910)** – немецкий физик и физикохимик.

Родился 14 октября 1840 г. в Ринтельне (Нижняя Саксония).

Окончил Геттингенский университет (1863). Работал во Франкфуртском университете (1863 – 1866). Профессор Геттингенского университета (с 1866), Высшей технической школы в Цюрихе (с 1870), Вюрцбургского (с 1875), Страсбургского (с 1888) университетов. Директор Физико-технического института в Берлине (1895 – 1905).

Работы в области физической химии посвящены изучению электролитов. Предложил эмпирическое уравнение, выражающее зависимость электропроводности растворов сильных электролитов от их концентрации (1885).

Член Берлинской АН (1895). Иностраный член-корреспондент Петербургской АН (1894).

Дебай, Хюккель и Онсагер учли электрофоретический и релаксационный эффекты и привели уравнение Кольрауша к виду:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (60,4 \cdot 10^{-4} + 0,23\lambda_{\infty})\sqrt{C},$$

**Петер Йозеф Вильгельм Дебай (1884 – 1966)** – голландский физик и химик.

Родился 24 марта 1884 г. в Маастрихте.

Окончил Высшую техническую школу в Ахене (1905) и Мюнхенский университет (1910). Профессор Цюрихского (1911 и 1920), Утрехтского (с 1912), Геттингенского (с 1914), Лейпцигского (с 1927), Берлинского (1935) университетов. В 1935 – 1940 гг. – директор Института физики кайзера Вильгельма в Берлине. С 1940 г. – профессор, с 1950 г. – почетный профессор Корнельского университета в Итаке (США).

Основные исследования относятся к физике и химии конденсированных состояний, структурной химии. Совместно с Э. А. Хюккелем разработал теорию сильных электролитов (теория Дебая – Хюккеля, 1923).

В 1936 г. получил Нобелевскую премию по химии за открытие и исследование дипольных моментов и дифракции рентгеновских лучей и электронов в газах и за вклад в науку о структуре молекул. Иностраннный член АН СССР (1924). Член Берлинской АН (1947), Национальной АН США (1947).

**Эрих Арманд Артур Йозеф Хюккель (1896 – 1980)** – немецкий физик и химик-теоретик. Ученик П. Й. В. Дебая.

Родился 9 августа 1896 г. в Берлине.

Окончил Геттингенский университет (доктор философии, 1921). Работал там же, в Высшей технической школе в Цюрихе (1925 – 1929), в Высшей технической школе в Штутгарте (1930 – 1937). В 1937 – 1962 гг. – профессор Марбургского университета. Основное направление исследований в области химии – разработка теории сильных электролитов и квантово-химических методов изучения строения молекул. Предложил объяснение устойчивости ароматического секстета на основе метода молекулярных орбиталей (правило Хюккеля, 1930).

**Ларс Онсагер (1903 – 1976)**. Американский физик-теоретик и физикохимик.

Родился 27 ноября 1903 г. в Осло.

Окончил Высшую техническую школу в Тронхейме (1925). Учился в Цюрихском университете (1925 – 1928). С 1928 г. работал в США: в университетах Балтимора, Провиденса, Йельса. В 1945 – 1972 гг. – профессор университета штата Флорида в Майами.

Основные работы посвящены термодинамике необратимых процессов, теории фазовых переходов, теории электролитов. Установил, что предложенная в 1923 г. П. Дебаем и Э. Хюккелем теория сильных электролитов применима лишь к разбавленным растворам. Предложил соотношения, выражающие зависимость электрической проводимости, активности и некоторых других параметров электролита от его концентрации (уравнения Онсагера, 1926). Определил истинную степень диссоциации сильных электролитов (1928). Открыл принцип симметрии кинетических коэффициентов (теорема Онсагера, 1931). Выполнил теоретическое исследование эффекта Вина в растворах слабых электролитов, предложил уравнение для расчета поверхностного натяжения электролитов.

В 1968 г. Л. Онсагер получил Нобелевскую премию по химии за открытие соотношений взаимности в необратимых процессах, названных его именем, которые имеют принципиально важное значение для термодинамики необратимых процессов.

Член Национальной АН США (1947). Член Американской академии искусств и наук (1949).

Эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении можно найти графически: экстраполируя на ось ординат прямую, построенную по экспериментальным значениям в координатах  $\lambda - \sqrt{C}$ .

Для сильных электролитов ( $\alpha = 1$ ) по экспериментальным данным можно найти коэффициент активности:  $f = \lambda / \lambda_{\infty}$ .

Для слабых электролитов ( $f = 1$ ) находят значение степени диссоциации:  $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$ .

Измерения электропроводности растворов слабых электролитов позволяют определить константу диссоциации (по закону разбавления Оствальда), тепловой эффект и изменение энергии Гельмгольца в процессе диссоциации.

Например, для реакции  $AB = A^+ + B^-$  при степени диссоциации  $\alpha$  будем иметь в равновесном состоянии:

$$[A^+] = [B^-] = \alpha C; \quad [AB] = (1 - \alpha)C;$$

$$K_{\text{дисс.}} = \alpha^2 C / (1 - \alpha) = \lambda^2 C / [\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)];$$

$$\Delta F = -RT \ln K_{\text{дисс.}, T}; \quad \Delta H = [RT_1 T_2 / (T_1 - T_2)] \ln (K_{\text{дисс.}, T_1} / K_{\text{дисс.}, T_2}).$$

Теория растворов электролитов имеет большое прикладное значение. На ее основе разработаны методы аналитического определения концентрации растворов, исследования кинетики химических реакций, обнаружения и определения характера взаимодействия ионов при образовании ионных двойников, тройников, ион-дипольных ассоциатов с растворителем и т.д.

Важное значение для теории и практики имеет исследование поведения ионных жидкостей – расплавов электролитов.

Расплавы электролитов используют в химических источниках электрического тока и в атомной энергетике. Получение алюминия, магния, кальция, натрия, калия, свободных галогенов, а также рафинирование металлов осуществляют в расплавах электролитов.

Электропроводность расплавленного электролита обычно примерно в 100 раз выше электропроводности его водного раствора. Высокая электропроводность расплавов обусловлена тем, что основной составляющей их являются ионы. Электропроводность расплавов электролитов, как правило, увеличивается с ростом температуры. В ряде случаев оказывается справедливым уравнение:

$$\lambda = \lambda_0 \exp\{-E^*/(RT)\},$$

где  $E^*$  – энергия активации процесса перескока ионов в вакансию.

В расплавах электролитов не возникает градиент концентрации. Этим расплавы отличаются от растворов электролитов. Поэтому в расплавах изучают лишь самодиффузию ионов.

## 4. ЭЛЕКТРОДИКА

### 4.1. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Рассмотрим процессы, протекающие при погружении металлической пластинки в раствор, содержащий ионы этого металла.

Как известно, металл является проводником электричества первого рода (электрический ток переносится “валентными” электронами), а раствор электролита – проводником второго рода (электрический ток переносится ионами).

При погружении металлической пластинки в раствор электролита его поверхность может приобрести электрический заряд, например отрицательный. В этом случае со стороны раствора электролита к поверхности металла приблизятся катионы. Образуется так называемый двойной электрический слой.

Согласно законам электростатики, внутри металлической фазы между центрами электрических зарядов, расположенных в узлах кристаллической решетки, и электронами возникает скачок электрического потенциала. Также возникают скачки электрических потенциалов при переходе электронов из металлической фазы в вакуум и из вакуума к ионам в растворе электролита. Сумму всех скачков электрического потенциала называют электродным потенциалом.

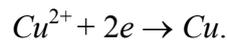
Если потенциальная энергия ионов металла (меди) в металлической фазе будет больше потенциальной энергии ионов металла (меди) в растворе электролита, то пойдет реакция окисления (анодный процесс):



В этом случае установится анодный электродный потенциал  $E_a$ , и через границу раздела *металл – раствор электролита* потечет анодный ток  $I_a$ . В электрохимии принято приводить значения плотности тока, то есть электрического тока, отнесенного к единице поверхности электрода:

$$i_a = I_a / S_a.$$

Если потенциальная энергия ионов металла в растворе электролита больше их потенциальной энергии в металлической фазе, то будет наблюдаться процесс восстановления (катодный процесс):



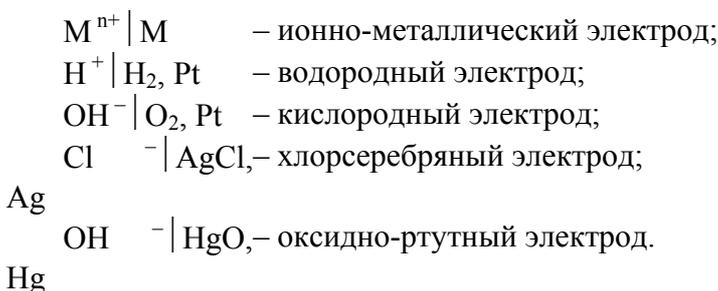
В этом случае установится катодный электродный потенциал  $E_k$  и через границу раздела *металл – раствор электролита* потечет катодный ток  $I_k$  при плотности катодного тока  $i_k$ .

Через некоторое время наступит динамическое равновесие между процессами окисления и восстановления.

Электродный потенциал, отвечающий равновесному протеканию электродной реакции, называется *обратимым электродным потенциалом* и обозначается  $E_0$ .

Электрический ток, протекающий через границу раздела *металл – раствор электролита*, называют током обмена  $I_0$ . Плотность тока обмена обозначают  $i_0$ .

Электродная система изображается следующим образом:



## 4.2. ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Соберем электрохимическую цепь из двух разных электродов – водородного и ионно-металлического:



Вертикальной штриховой чертой изображена граница раздела между растворами этих электродов. Подвижность ионов электролитов различна, и на границе раздела электролитов возникает разность электрических потенциалов, называемая диффузионным потенциалом. Диффузионный потенциал  $E_d$  можно рассчитать по уравнению:

$$E_d = \frac{RT (\lambda_{\infty,-} - \lambda_{\infty,+})}{F (\lambda_{\infty,-} + \lambda_{\infty,+})} \ln \frac{C_1}{C_2}.$$

а затем – логарифм предэкспоненциального множителя:

Диффузионный потенциал может достигать очень больших значений (десятки и сотни милливольт), поэтому его необходимо устранять. Диффузионный потенциал будет равен нулю, если:

$$\lambda_{\infty,-} = \lambda_{\infty,+}.$$

Для элиминирования диффузионного потенциала между растворами разных электролитов устанавливают солевой мостик, заполненный агар-агаром в насыщенном растворе хлорида калия, нитрата аммония или другой соли, ионы которой имеют близкие значения подвижности.

## 4.3. ПОТЕНЦИАЛ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

На границе раздела *металл – раствор индифферентного электролита* возникает двойной электрический слой, образованный, например, электронами на поверхности металла (отрицательно заряженная обкладка воображаемого конденсатора) и сольватированными (гидратированными) катионами в растворе (положительно заряженная обкладка). Такая система обладает электрической емкостью.

Заряд поверхности металла зависит от электродного потенциала. При равенстве заряда поверхности металла нулю ориентирующее действие электрода исчезает и двойной электрический слой разрушается.

*Электродный потенциал, отвечающий незаряженной поверхности металла, называется потенциалом нулевого заряда металла и обозначается  $E_{н.з}$ .*

Потенциал нулевого заряда поверхности металла является специфической величиной для каждого металла. Он может быть определен различными методами, но всегда следует учитывать, что при измерении потенциала нулевого заряда через границу раздела *металл – раствор* не должен протекать электрический ток, связанный с восстановительными или окислительными процессами.

На границе раздела *металл – раствор* должны осуществляться только процессы переориентации двойного электрического слоя, то есть при изменении полярности заряда поверхности металла к ней перемещаются ионы противоположного знака.

Кроме того, следует помнить, что различные грани металла имеют разные значения работы выхода электрона, и поэтому значения потенциалов нулевого заряда для различных граней монокристалла будут отличаться друг от друга и от потенциала нулевого заряда поликристаллического образца.

Например, серебро имеет следующие значения потенциалов нулевого заряда: грань {100} –  $E_{н.з} = -0,65$  В, грань {110} –  $E_{н.з} = -0,77$  В, грань {111} –  $E_{н.з} = -0,46$  В. Потенциал нулевого заряда поликристаллического серебра равен:  $-0,67$  В.

## 4.4. ШКАЛА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Электродный потенциал состоит из ряда скачков электрического потенциала, рассчитать которые с

необходимой точностью для практического использования (0,001 В) невозможно. Действительно, скачок электрического потенциала в металлической фазе в настоящее время не умеют рассчитывать; скачок электрического потенциала на границе раздела *металл – вакуум* определяется экспериментально с точностью до 0,1...0,2 В; скачок потенциала на границе вакуум – раствор электролита может быть рассчитан с точностью до нескольких сотых вольта. Поэтому измерение электродных потенциалов проводится относительно некоторого электрода сравнения.

В качестве электродов сравнения используют различные электроды: водородный, хлорсеребряный, каломельный, ртутно-сульфатный, оксидно-ртутный и др. Водородный электрод принят за стандартный электрод сравнения. Он состоит из платинированной платиновой проволоочки или пластинки, которая погружена в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода равной единице и омывается водородом с парциальным давлением  $1,013 \cdot 10^{-5}$  Па при температуре 298 К. Его потенциал  $E_{H^+/H} = 0$ .

Стандартными условиями для окислительно-восстановительных электродов являются:  $a_i = 1$ ;  $P_i = 1$ ;  $T = 298$  К ( $a_i$  – активности потенциалопределяющих ионов и молекул;  $P_i$  – парциальные давления потенциалопределяющих молекул газов).

Потенциалы, измеренные относительно стандартного водородного электрода сравнения в стандартных условиях, называются *стандартными электродными потенциалами* ( $E_i$ ).

Значения стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных реакций приводятся в справочниках относительно стандартного водородного электрода сравнения (н. в. э.).

На практике чаще используют более простые в изготовлении и эксплуатации электроды сравнения: хлорсеребряный, ртутно-сульфатный, каломельный и оксидно-ртутный.

При использовании величин электродных потенциалов необходимо указывать электрод сравнения, относительно которого они измерены.

Значение электродного потенциала, измеренное относительно стандартного водородного электрода сравнения, записывают, например, так: 0,200 В (н. в. э.).

В случае хлорсеребряного электрода сравнения с насыщенным раствором *KCl* указывают название этого электрода: –0,402 В (нас. х. с. э.).

#### 4.5. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Электрохимическую систему, состоящую из двух электродов, в которой за счет протекающих химических реакций совершается электрическая работа, в честь итальянского ученого Луиджи Гальвани называют *гальваническим элементом*.

Электрический ток в цепи, составленной из двух разных ионно-металлических, газовых и иных электродов, будет протекать только в том случае, когда на границе раздела *металл – раствор электролита* станет возможным процесс смены носителя тока, то есть электрохимическое окисление вещества на одном электроде (аноде) и электрохимическое восстановление вещества на другом электроде (катоде).

Таким образом, гальванический элемент представляет собой комбинацию электронных и ионных проводников.

При схематическом изображении гальванического элемента граница между металлом и раствором обозначается вертикальной сплошной чертой, а между растворами – вертикальной штриховой чертой.

В случаях, когда используется солевой мостик для устранения диффузионного потенциала, граница между растворами изображается двумя вертикальными штриховыми чертами.

Гальванический элемент называется *правильно разомкнутым*, если на обоих его концах подключен один и тот же металл.

Различают гальванические элементы с переносом ионов:



и без переноса ионов:

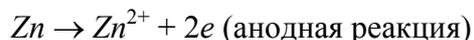


Разность обратимых электродных потенциалов на полюсах правильно разомкнутого гальванического элемента называется *электродвижущей силой* (э. д. с.).

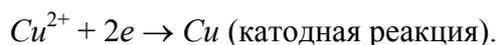
Гальванические элементы применяются для исследования свойств веществ и их растворов ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $a$ ,  $K_{\text{дисс}}$ ,  $pH$ ), в полярографическом и потенциометрическом анализе, при исследовании кинетики электродных процессов.

Разработаны и производятся химические источники электрического тока (сухие элементы, щелочные и кислотные аккумуляторы, топливные элементы).

В гальваническом элементе Даниеля–Якоби протекают электродные процессы:



и



Согласно закону М. Фарадея при прохождении через гальванический элемент 96484,56 Кл на электродах преобразуется по одному моль-эквиваленту веществ.

**Майкл Фарадей (1791 – 1867)** – английский физик и химик.

Родился 22 ноября 1791 г. в Лондоне.

Учился самостоятельно. С 1813 г. работал в лаборатории Г. Дэви в Королевском институте в Лондоне (с 1825 – ее директор), с 1827 г. – профессор Королевского института.

Один из основателей электрохимии. Установил количественные законы электролиза (1833 – 1836). Ввел понятие диэлектрической проницаемости.

Член Лондонского королевского общества (1824). Иностраннный член Петербургской АН (1831).

В обратимых условиях электрическая работа, совершаемая за счет протекающих в гальваническом элементе химических реакций, максимальна и равна изменению энергии Гиббса.

Если изменение энергии Гиббса представить в электрических единицах, то мы получим уравнение

$$\Delta G_T = -nFE_0,$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в электродном процессе при окислении или восстановлении одного моля вещества;  $E_0$  – электродвижущая сила гальванического элемента.

Изменение энергии Гиббса, сопровождающее превращение исходных веществ в конечные ( $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ ;  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ ), равно

$$\Delta G_T = -RT \ln K + RT \ln \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Zn}]} = -nFE_0.$$

Решение этого уравнения относительно  $E_0$  (при  $[\text{Zn}] = [\text{Cu}] = 1$ ) имеет вид

$$E_0 = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}.$$

Для электродных потенциалов медного и цинкового электродов можно записать

$$E_{0, \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cu}^{2+}].$$

$$E_{0, \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Zn}^{2+}].$$

В общем виде уравнение для расчета обратимых электродных потенциалов (уравнение Нернста) запи-

сывается так:

$$E_{0,i} = E_i^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

где  $E_i^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$  – стандартный электродный потенциал;  $[Ox]$  и  $[Red]$  – концентрации окисленной и восстановленной формы вещества, соответственно.

**Вальтер Фридрих Герман Нернст (1864 – 1941)** – немецкий физик и физикохимик.

Родился 25 июня 1864 г. в Бризене (ныне – Вомбжезьно, Польша).

Учился в университетах Цюриха, Берлина, Граца и Вюрцбурга (1883 – 1887). С 1887 г. – ассистент В. Ф. Оствальда в Лейпцигском университете. Служил в Геттингенском (1890 – 1905, с 1891 – профессор) и Берлинском (с 1905) университетах. Одновременно – директор Института химии (1905 – 1922) и директор Института экспериментальной физики при этом институте (1924 – 1933).

Основные работы, относящиеся к химии, посвящены теории растворов и кинетике химических реакций.

Получил Нобелевскую премию по химии за исследования по термохимии (1920). Член Берлинской АН (1926). Президент Немецкого химического общества (1908). Иностранный член АН СССР (1926).

Уравнение Нернста справедливо для разбавленных растворов электролитов.

Для растворов с концентрацией выше 0,0001 М необходимо в уравнении Нернста заменять значения концентраций веществ на их активности.

ЭДС гальванического элемента зависит от температуры.

Экспериментальное значение температурного коэффициента ЭДС, равное производной ЭДС по температуре ( $dE/dT$ ), позволяет рассчитать изменения энтропии и энтальпии гальванического элемента:

$$\Delta S_T = nF(dE / dT),$$

$$\Delta H_T = [T(dE / dT) - E] nF.$$

Температурный коэффициент ЭДС может принимать различные значения (отрицательное, положительное и равное нулю).

Если  $dE / dT = 0$ , то

$$nFE = -\Delta H_T.$$

В этом случае гальванический элемент работает за счет убыли энтальпии реакции, протекающей в нем.

Если  $dE / dT > 0$ , то

$$nFE > -\Delta H_T.$$

В изотермических условиях такой гальванический элемент работает за счет поглощения энергии из окружающей среды. А в адиабатических условиях гальванический элемент охлаждается.

Теплота, поглощаемая гальваническим элементом, при этом равна:

$$Q_P = nFE + \Delta H_T.$$

Если  $dE / dT < 0$ , то

$$nFE < -\Delta H_T.$$

В изотермических условиях такой гальванический элемент выделяет теплоту в окружающую среду. А в адиабатических условиях гальванический элемент нагревается.

В этом случае количество теплоты, выделяющееся в окружающую среду, равно:

$$Q_P = -\Delta H_T - nFE.$$

Таким образом, измерение электродных потенциалов и расчеты тепловых эффектов электродных реакций на их основе позволяют: определить термодинамическую вероятность протекания электродных процессов в заданном направлении; учесть вклад электродных процессов в тепловой баланс электролизера и решить вопрос о необходимости подвода или отвода тепла для термостатирования электролизера.

При расчете теплового баланса в электролизере также учитывается “джоулево” тепло ( $Q$ ), определяемое сопротивлением раствора электролита ( $R$ ), электрическим током ( $I$ ), протекающим через него и временем ( $t$ ):

$$Q = I^2 R t.$$

Рассмотренные вопросы теории гальванических элементов явились основой для создания химических источников тока (аккумуляторы, топливные элементы, “сухие” элементы и т.д.) и хемотронных приборов – электрохимических преобразователей для восприятия, переработки, воспроизведения, хранения и передачи информации в электронно-вычислительных и управляющих устройствах.

## 5. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

### 5.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Рассмотрим электрохимическую систему, состоящую из двух электродов, нагруженных на внешнее сопротивление (электродвигатель, светодиод и т. п.). В этой электрохимической цепи потечет электрический ток, отличный от токов обмена электродных реакций. Равновесие на электродах нарушится, и напряжение на концах электрохимической цепи станет меньше, чем ее ЭДС.

Это явление связано с тем, что в электродном процессе происходит смена носителя электричества:

1) в катодном процессе молекула или ион присоединяют электроны, поступающие из внешней электрической цепи; электроны поступают со скоростью света, а процесс электрохимического восстановления протекает медленно – вследствие этого электродный потенциал катода ( $E_k$ ) смещается в отрицательную сторону от его обратимого значения;

2) в анодном процессе электроны “уходят” во внешнюю электрическую цепь со скоростью света, а ионы, атомы или молекулы перемещаются в раствор электролита со значительно меньшей скоростью, поэтому электродный потенциал анода смещается в положительную сторону от его обратимого значения.

*Величина смещения электродного потенциала от его обратимого значения называется поляризацией электродного процесса (катодного или анодного).*

Напряжение на электродах нагруженного гальванического элемента ( $E = E_k - E_a$ ) будет меньше его э. д. с. ( $E_o = E_{o,k} - E_{o,a}$ ) на сумму абсолютных значений поляризации катодного и анодного процессов ( $|\Delta E_k| + |\Delta E_a|$ ).

Перейдем к рассмотрению процессов в электролизере – электрохимической цепи, состоящей из двух электродов и источника постоянного тока.

При включении источника постоянного тока в электролизере возникнет электрический ток, превы-

шающий токи обмена обоих электродов. Потенциал катода сместится в отрицательную сторону, так как скорость электродного процесса меньше скорости поступления электронов из внешней цепи; потенциал анода сместится в положительную сторону из-за разницы скоростей электродного процесса и отвода электронов во внешнюю цепь. В этом случае катодный потенциал станет отрицательнее анодного, но по-прежнему на катоде будет протекать процесс восстановления, а на аноде – окисления.

Электродные потенциалы необходимо измерять с использованием тонко оттянутого капилляра Лугина–Габера максимально приближенного к электроду, чтобы избежать включения в измеряемую величину падения напряжения между электродом и кончиком капилляра.

*Величина отклонения напряжения на электродах электролизера от значения ЭДС называется перенапряжением ( $\eta$ ).*

Часто абсолютное значение поляризации отдельного электродного процесса (катодного или анодного) также называют перенапряжением.

Электрический ток в электрохимической цепи связан с осуществлением электродного процесса (*фарадеевский ток*) и с зарядением двойного электрического слоя (*ток заряжения*).

Если свойства поверхностного слоя не изменяются во времени, то протекающий через электрод ток определяется только скоростью самого электродного процесса и размерами электрода. В таких условиях плотность тока ( $i$ ) служит мерой скорости электрохимической реакции. Поляризация электрода обусловлена скоростью электрохимического процесса, и потому она является функцией плотности тока.

*Функциональная зависимость поляризации электродного процесса от плотности тока или плотности тока от поляризации называется поляризационной характеристикой, а графическое изображение ее – поляризационной кривой.*

Задачей электрохимической кинетики является установление общих закономерностей электродных процессов, знание которых необходимо для сознательного управления скоростью электродных реакций.

Нахождение факторов влияющих на протекание реакций на электродах и вблизи них чрезвычайно важно для практического использования электрохимических систем, поскольку принудительное уменьшение поляризации при заданной плотности тока позволяет существенно повысить коэффициент полезного использования электроэнергии.

Электрохимическая реакция протекает на границе раздела между поверхностью электрода и раствором электролита, поэтому она является гетерогенной.

Как любой гетерогенный процесс, электродная реакция может состоять из ряда последовательных и параллельных стадий: стадии доставки вещества к поверхности электрода (стадия массопереноса); стадии адсорбции вещества на электроде; стадии переноса электронов или ионов через границу раздела *электрод – раствор электролита* (стадия разряда – ионизации); стадии адсорбции продукта восстановления или окисления на поверхности электрода; стадии создания новой твердой фазы на поверхности электрода; стадии отвода продукта электродного процесса от поверхности электрода вглубь раствора или материала электрода (стадия массопереноса).

Кроме указанных стадий встречаются электрохимические процессы, в которых принимает участие продукт химической реакции между веществами в объеме раствора – она предшествует стадии переноса заряда (предшествующая химическая реакция) или продукт электродной реакции после стадии переноса заряда и вещество, подходящее из объема раствора электролита (последующая химическая реакция).

Стадия образования новой фазы встречается в процессах электроосаждения металлов (образуются кристаллические зародыши), получения полимерных покрытий (при электрохимическом иницировании полимеризации), получения нерастворимых органических и неорганических веществ, электрохимического выделения газов (стадия зарождения пузырьков газа).

В ходе электрохимического процесса может происходить перемещение частиц на поверхности электрода от центров, где осуществляется разряд, до некоторых других участков, на которых продукту электродной реакции находиться энергетически более выгодно (стадия поверхностной диффузии).

Если поверхность электрода имеет заряд того же знака, что и разряжающаяся частица, то электрическое поле двойного электрического слоя будет препятствовать адсорбции этой частицы. В этом случае учитывают стадию вхождения реагирующей частицы в двойной электрический слой.

Скорость процесса ограничивается скоростью самой медленной из последовательных стадий. Для нахождения лимитирующей стадии необходимо сравнить закономерности исследуемого электродного процесса с закономерностями протекания его отдельных стадий.

После определения лимитирующей стадии, соответствующим образом задавая условия электродного процесса, можно изменить его скорость в желательном направлении.

Изменение условий проведения процесса нередко приводит к смене лимитирующей стадии. В этом случае варьирование параметра, от которого сильно зависела скорость электродного процесса, перестает оказывать на нее заметное влияние.

Таким образом, для управления скоростью электродного процесса необходимо определить лимитирующую стадию и закономерности, которым она подчиняется.

## 5.2. ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА

Раздел электрохимической кинетики, в котором рассматриваются закономерности протекания стадии массопереноса, называют диффузионной кинетикой.

Перенос вещества в электрохимическом процессе осуществляется за счет:

- молекулярной диффузии под действием градиента концентрации;
- миграции (перемещения заряженных частиц в электрическом поле, возникающем при прохождении через раствор электрического тока);
- конвекции (переноса вещества с потоком раствора).

Градиент концентрации всегда возникает у поверхности электрода при протекании электрохимического процесса. Другие механизмы массопереноса могут накладываться на процесс диффузии или отсутствовать. Так, вводя в раствор избыток индифферентного электролита, можно практически полностью элиминировать миграцию; а, обеспечив у поверхности электрода ламинарное движение раствора, можно снизить и конвективный вклад в процесс массопереноса.

Допустим, что миграция и конвекция устранены. Тогда диффузия реагирующего вещества будет происходить за счет градиента концентрации, вызванного стадией разряда. Будем считать, что диффузия происходит вдоль одной координаты  $x$ , перпендикулярно поверхности электрода.

Количество вещества, переносимого в единицу времени через единичную площадку, (поток диффузии) определяется первым законом Фика

$$J_d = -D(\partial C/\partial x),$$

где  $J_d$  – поток диффузии;  $D$  – коэффициент диффузии;  $C$  – концентрация вещества.

Если все вещество, доставляемое к поверхности электрода, сразу же вступает в электрохимическую реакцию, то это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией является стадия массопереноса (диффузии).

Учитывая закон Фарадея, получим первое основное уравнение диффузионной кинетики

$$i = -nF(J_d)_{x=0} = nF D(\partial C/\partial x)_{x=0}.$$

Вторым основным уравнением диффузионной кинетики является уравнение Нернста

$$E_o = E^0 + (RT/nF) \ln (C_{ox}^s / C_{red}^s),$$

где  $C_{ox}^s$  и  $C_{red}^s$  – поверхностные концентрации окисленной и восстановленной формы вещества.

Разница значений поверхностных и объемных концентраций веществ вызывает сдвиг величины электродного потенциала от равновесного значения.

Для электрода первого рода (например, ионно-металлического) можно записать

$$\Delta E = E - E_0 = (RT/nF) \ln (C_i^s / C_i^o).$$

*Поляризация электродного процесса, вызванная лимитирующей стадией массопереноса, называется концентрационной поляризацией.*

Таким образом, основные уравнения диффузионной кинетики связывают ток и концентрационную поляризацию с распределением вещества у поверхности электрода.

Чтобы найти распределение вещества у поверхности электрода, необходимо решить дифференциальное уравнение, выражающее второй закон диффузии Фика:

$$\partial C_i / \partial t = D_i (\partial^2 C_i / \partial x^2).$$

В стационарном режиме диффузии частная производная концентрации по времени равна нулю и, следовательно, вторая производная концентрации по расстоянию также равна нулю. В результате получим

$$\partial C_i / \partial x = \text{const} = (C_i^o - C_i^s) / \delta,$$

где  $\delta$  – толщина диффузионного слоя.

Первое основное уравнение диффузионной кинетики (с учетом последнего выражения) можно записать в виде

$$i = nFD_i (C_i^o - C_i^s) / \delta.$$

Из полученного уравнения следует, что плотность тока может расти лишь до некоторого предела, пока поверхностная концентрация не обратится в нуль.

Это значение плотности тока называется предельной диффузионной плотностью тока

$$i_d = nFD_i C_i^o / \delta.$$

Разделим почленно уравнение для расчета диффузионной плотности тока на уравнение для расчета предельной диффузионной плотности тока.

Подставив полученный результат в уравнение для расчета концентрационной поляризации, получим:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_d} \right).$$

В ряде случаев это выражение используют в виде:

$$i = i_d [1 - \exp\{-nF\Delta E / (RT)\}].$$

Теория диффузионной кинетики используется в вольтамперометрии для аналитических целей и выяснения механизма электродных реакций. В эксперименте используют ртутный капельный электрод (РКЭ) и вращающиеся дисковые электроды (ВДЭ), сделанные из других металлов. Нередко применяют амальгамированные электроды.

Для описания полярограмм, снятых на РКЭ, справедливо уравнение катодной полярографической волны Гейровского–Ильковича

$$i = i_d / [1 + \exp\{nF(E - E_{1/2})/(RT)\}],$$

где  $E_{1/2}$  – потенциал полуволны.

Потенциал полуволны является величиной индивидуальной для каждого вещества, а величина предельного тока часто прямо пропорциональна концентрации восстанавливающегося вещества. Эти свойства и определяют использование полярографии в аналитических целях.

**Гейровский Ярослав (1890 – 1967) – чешский химик.**

*Родился 29 декабря 1890 г. в Праге.*

*Учился в Пражском университете (1909) и Лондонском университетском колледже (1910 – 1913). С 1922 г. – профессор Пражского университета (в 1926 году работал в Сорбонне). В 1950 – 1967 г. – директор Государственного полярографического института в Праге.*

*Создатель полярографического метода исследования электрохимического поведения веществ. Совместно с японским ученым М. Шикатой сконструировал полярограф – первый автоматический прибор для аналитических лабораторий (1925). Заложил основы осциллополярографии. На основе работ Гейровского созданы полярографические методы определения всех химических элементов (1950 – 1960).*

*В 1959 г. за введение и развитие полярографического метода анализа Я. Гейровскому была присуждена Нобелевская премия по химии.*

*Член Чехословацкой АН (1952). Иностраный член АН СССР (1966). Государственному полярографическому институту в Праге присвоено в 1964 году имя Гейровского.*

Полярографический метод позволяет определить наличие или отсутствие замедленной стадии массопереноса.

Если предельный диффузионный ток прямо пропорционален корню квадратному из высоты ртутного столба, то скорость электродного процесса определяется стадией массопереноса.

Если предельный ток не зависит от корня квадратного из высоты ртутного столба, то лимитирующая стадия не связана с подводом или отводом вещества.

Кроме того, график зависимости предельного тока от концентрации восстанавливающегося вещества должен быть прямолинейным и проходить через начало координат.

У поверхности вращающегося дискового электрода распределение концентрации реагирующего вещества обусловлено его диффузией в движущейся жидкости. Решение первого основного уравнения диффузионной кинетики для этого случая имеет вид:

$$i = 0,62 \cdot 10^5 n F D_i^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} (C_i^o - C_i^s),$$

где коэффициент  $0,62 \cdot 10^5$  соответствует:  $i$  – плотности тока, А/м<sup>2</sup>;  $D_i$  – коэффициенту диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $\omega$  – угловой скорости, рад/с;  $\nu$  – кинематической вязкости раствора, м<sup>2</sup>/с;  $C$  – концентрации, моль/м<sup>3</sup>.

Несмотря на приближенный характер решения первого основного уравнения диффузионной кинетики для ВДЭ, совпадение с экспериментальными данными получается хорошим (расхождение около 1 %).

Вольтамперограммы на ВДЭ также имеют вид волны с предельным током, величина которого может быть рассчитана по уравнению:

$$I_d = 0,62 \cdot 10^5 n F D_i^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_i.$$

Вращающийся дисковый электрод используют для аналитических целей, определения коэффициента диффузии, лимитирующей стадии процесса и числа электронов, участвующих в электродной реакции.

Для обнаружения промежуточных веществ и определения их свойств А. Н. Фрумкин и Л. Н. Некрасов предложили использовать дисковый электрод с кольцом.

Диск и кольцо размещены коаксиально и отделяются друг от друга тонким слоем изоляционного материала. Образующийся на диске промежуточный продукт относится потоком жидкости на кольцо, где регистрируется электрический ток его окисления или восстановления.

Информация, получаемая этим методом, дает возможность разобраться в механизме сложных многостадийных электродных процессов [5].

Так, если промежуточный продукт устойчив, то отношение тока на кольце  $I_k$  к току на диске  $I_d$  – постоянное число  $N$ . Если же промежуточный продукт неустойчив, то это отношение меньше  $N$ , так как часть промежуточного продукта за счет химических превращений расходуется с образованием электрохимически неактивных веществ.

Количественная теория ВДЭ с кольцом позволяет рассчитать константу нестойкости промежуточного вещества и определить его природу [5].

### 5.3. ТЕОРИЯ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА – ИОНИЗАЦИИ

В любом электрохимическом процессе имеется стадия переноса заряженных частиц через границу раздела *раствор – электрод*, которая протекает с конечной скоростью. Эта стадия называется *стадией разряда – ионизации*.

Количественная теория замедленного разряда на примере процесса электрохимического восстановления ионов гидроксония была предложена М. Фольмером и Т. Эрдей-Грузом (1930). А в 1933 году А. Н. Фрумкин развил ее – учел влияние электрического поля двойного электрического слоя на перенос в нем заряженных частиц.

**Макс Фольмер (1885 – 1965).** *Немецкий физикохимик.*

*Родился 3 мая 1885 г. в Хильдене.*

*Окончил Лейпцигский университет (1910).*

*Работал там же. В 1920 – 1922 гг. – профессор Гамбургского университета. В 1922 – 1945 гг. – профессор Высшей технической школы в Берлине и одновременно – директор Института физической химии и электрохимии. Работал в СССР (1945 – 1955).*

*Основные работы посвящены теоретическому и экспериментальному исследованию поверхностной диффузии, процессам образования новых фаз и кинетике электродных процессов.*

*Член Германской АН в Берлине (1934). Член АН ГДР, ее президент (1955 – 1958) и вице-президент (1958 – 1963). Иностраннный член АН СССР (1958).*

**Тибор Эрдей-Груз (1902 – 1976)** – венгерский физикохимик и государственный деятель.

*Родился 27 октября 1902 г. в Будапеште.*

*Учился в Будапештском университете (1920 – 1924), Мюнхенском университете и Высшей технической школе в Берлине (1928 – 1931).*

*Основные работы относятся к электрохимии.*

*Министр высшего образования ВНР (1952 – 1956), председатель Совета науки и высшей школы при Совете Министров ВНР (1961 – 1964). Член Венгерской АН (1948), ее президент (1970 – 1976). Иностраннный член АН СССР (1966).*

**Александр Наумович Фрумкин (1895 – 1976)** – советский электрохимик.

*Родился 24 октября 1895 г. в Кишиневе.*

*Окончил Новороссийский университет в Одессе (1915). Работал на металлургическом заводе в Одессе (1916), в Новороссийском университете (1917 – 1920), в Физико-химическом институте*

имени Л. Я. Карпова (1922 – 1946). С 1930 года – профессор МГУ, одновременно – директор Института физической химии АН СССР (1939 – 1949) и созданного им Института электрохимии АН СССР (1958 – 1976).

Один из основоположников современного учения об электрохимических процессах. Создал методы исследования двойного электрического слоя (1919), доказал приложимость уравнения Гиббса к реальным адсорбционным явлениям. Вывел уравнение состояния адсорбированного слоя (изотерма Фрумкина – Шлыгина, 1935) и разработал количественную теорию влияния электрического поля на адсорбцию молекул. Ввел понятие о нулевой точке как константе, характеризующей свойства металлов, правильно решив “проблему Вольты” (1927). Ввел в электрохимию представление о потенциале нулевого заряда (1934).

Объединил учение об электродвижущих силах и электродных потенциалах с теорией электрокапиллярности, что явилось основой электрохимической кинетики. Основатель школы советских электрохимиков.

Академик АН СССР (1932). Член многих академий наук и научных обществ. Герой Социалистического труда (1965). Лауреат премии имени В. И. Ленина (1931), Государственной премии СССР (1941, 1949, 1952).

Имя А. Н. Фрумкина присвоено Институту электрохимии АН СССР (1983).

Итак, считаем, что в электродном процессе  $Ox + ne \leftrightarrow Red$  замедленной является стадия разряда.

Скорость восстановления окисленной формы вещества ( $i$ ) будет равна разности скоростей катодного и анодного направлений реакции:

$$i = i_k - i_a.$$

При протекании электродного процесса, например, слева направо, нарушается электродное равновесие, и уравнение Нернста для расчета электродного потенциала становится непригодным.

Для скорости прямого и обратного процессов на основе теории абсолютных скоростей реакций можно записать уравнения:

$$i_k = nFk_k C_{ад, ox} \exp\{-\Delta G_k^\ddagger / (RT)\};$$

$$i_a = nFk_a C_{ад, red} \exp\{-\Delta G_a^\ddagger / (RT)\},$$

где  $\Delta G_k^\ddagger$  и  $\Delta G_a^\ddagger$  – стандартные свободные энергии активации для катодного и анодного процессов соответственно;  $k_k$  и  $k_a$  – константа скорости катодного или анодного процессов;  $C_{ад}$  – концентрации веществ в адсорбированном состоянии (в плотной части двойного электрического слоя или на границе его плотной и диффузной частей).

Любая электрохимическая реакция приводит к изменению заряда реагирующей частицы и, вследствие этого, к переориентации диполей растворителя, окружающих эти частицы. Эти явления описываются теорией реорганизации растворителя.

Согласно Бренстеду, изменение свободной энергии активации равно

$$d(\delta G^\ddagger) = \alpha \delta (\Delta U),$$

где  $\alpha$  – коэффициент перехода.

Фрумкин А. Н. использовал соотношение Бренстеда в теории замедленного разряда – ионизации. Концентрация адсорбированной на электроде частицы рассчитывается по уравнению Больцмана

$$C_{Ad, i} = C_{o, i} \exp\{(g_i - z_i F \psi_1) / (RT)\},$$

где  $g_i$  – стандартная свободная энергия специфической адсорбции компонента;  $z_i$  – заряд компонента с учетом знака;  $\psi_1$  – потенциал в месте нахождения компонента.

Для скорости прямой реакции имеем

$$i = nFC_{o, \text{ox}} k_s^\circ \exp\{[(1 - \alpha)g_{\text{ox}} + \alpha g_{\text{red}} + (\alpha n - z_{\text{red}})F\psi_1 - \alpha nFE]/(RT)\},$$

где  $k_s^\circ = k \exp\{-\Delta G^\ddagger / (RT)\}$  – абсолютная гетерогенная константа скорости электрохимической реакции.

*Абсолютная гетерогенная константа скорости электрохимической реакции зависит только от природы электродной реакции и растворителя и не зависит от материала электрода.*

С учетом обратной реакции для скорости процесса получим

$$i = i_o \{\exp[\alpha nF\eta / (RT)] - \exp[-(1 - \alpha) nF\eta / RT]\}$$

где  $\eta = E_o - E$  – перенапряжение электродного процесса.

Последнее уравнение можно применять в упрощенном виде:

$$1) \quad i = i_o nF\eta / (RT) \text{ – при } |\eta| < 25 \text{ мВ};$$

$$2) \quad i = i_o \exp[\alpha nF\eta / (RT)] \text{ – при } |\eta| > RT / (nF).$$

Прологарифмируем уравнение 2) и решим его относительно  $|\eta|$ :

$$\ln i = \ln i_o + \alpha nF\eta / (RT);$$

$$\eta = -RT / (\alpha nF) \ln i_o + RT / (\alpha nF) \ln i.$$

Обозначив первый член полученного выражения буквой  $a$ , а предлогарифмический множитель второго члена – буквой  $b$ , приходим к уравнению Тафеля:

$$\eta = a + b \ln i.$$

Тафель вывел это уравнение в 1905 году на основе экспериментальных данных процесса электрохимического выделения водорода.

Подробно теория замедленного разряда рассмотрена в [6, 7].

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### ЧАСТИЦЫ, УЧАСТВУЮЩИЕ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

#### Атом

Атом состоит из положительно заряженного ядра и электронов. Валентные электроны участвуют в химических превращениях. Ядра атомов при этом не претерпевают изменений. Состояние электрона в атоме однозначно охарактеризовано, если задана атомная орбиталь электрона и спиновое квантовое число.

Два электрона, находящиеся на одной атомной орбитали, имеют противоположно ориентированные спины и называются *спаренными электронами*.

Если на атомной орбитали находится один электрон, то его называют *неспаренным электроном*.

Если электронный слой атома целиком заполнен, то электроны этого слоя не могут принимать участия в химических реакциях.

#### Молекула

Молекула представляет собой образование, состоящее из одинаковых или различных атомов, способное к длительному существованию в виде индивидуального химического вещества.

Атомы в молекуле удерживаются силами химических связей. Образование химической связи происходит в результате взаимодействия электронов внешних электронных слоев атомов.

Химические процессы, сопровождающиеся разрывом имеющихся и образованием новых электронных пар, называются *гомолитическими*.

Химические процессы, в которых образование и разрушение двухэлектронных связей идет без образования и разрыва электронных пар, называются *гетеролитическими*.

#### Свободный радикал

Частица, имеющая неспаренные *p*-электроны, называется *свободным радикалом*.

Свободные частицы обладают высокой реакционной способностью (продолжительность их существования – менее секунды).

#### Ионы

При гетеролитическом разрыве ковалентной связи образуются ионы: анион (часть молекулы, к которой отходит пара электронов) и катион (часть молекулы, которая лишается электрона).

Ион, обладающий свободной валентностью (неспаренным *p*-электроном), называется *ионом-радикалом*.

#### Комплексы

Комплексы – это сложные вещества, образовавшиеся в результате соединения нескольких частиц, сохраняющих в известной мере свою индивидуальность. Центральный ион и лиганды удерживаются координационной связью.

#### Промежуточное вещество

Частицы, образующиеся в одних стадиях химического процесса и расходуемые в других стадиях, называются *промежуточными частицами*.

Достаточно устойчивые промежуточные частицы, способные к существованию как индивидуальное вещество, называются *промежуточным веществом*.

Промежуточные частицы, не накапливающиеся в количестве соизмеримом с количеством реагентов

и продуктов реакции, называются *лабильными промежуточными частицами*.

Промежуточные вещества, накапливающиеся в значительных количествах, называются *стабильными промежуточными веществами*.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Физическая химия: Теоретическое и практическое руководство: Учебное пособие для вузов / Под ред. В. П. Никольского. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1987. 880 с.
2. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1974. 400 с.
3. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Основы теоретической электрохимии. М.: Высш. шк., 1978. 239 с.
4. Двойной слой и электродная кинетика / Под ред. В. Е. Казаринова. М.: Наука, 1981. 376 с.
5. Тарасевич М. Р., Хрущева Е. И., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987. 248 с.
6. Избранные труды: Перенапряжение водорода / А. Н. Фрумкин. М.: Наука, 1988. 240 с.
7. Фрумкин А. Н. Избранные труды: Электродные процессы. М.: Наука, 1987. 336 с.
8. Жуховицкий А. Г., Шварцман Л. А. Физическая химия: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1987. 688 с.
9. Выдающиеся химики мира: Биограф. справ. / Волков В. А., Вонский Е. В., Кузнецова Г. И.; Под ред. Кузнецова В. И. М.: Высш. шк., 1991. 656 с.
10. Храмов Ю. А. Физики: Биограф. справ. 2-е изд., испр. и доп. М.: Наука, 1983. 400 с.
11. Биографии великих химиков: Пер. с нем. / Под ред. К. Хайнига; Пер. Крицмана В. А.; Под ред. Г. В. Быкова, С. А. Погодина. М.: Мир, 1981. 386 с.
12. Физическая химия: метод. указания / Килимник А. Б., Абакумова Н. А., Анкудимова И. А. ТИХМ, 1992. 21 с.
13. Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. 260 с.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Введение	
Физическая химия	3
<b>1. Химическая термодинамика</b>	
Внутренняя энергия	6
Второй закон термодинамики	11
Закон Гесса (основной закон термохимии)	8
Закона Гесса следствия	9
Изобарно-изотермный потенциал	17
Изобарно-изотермный процесс	7
Изохорно-изотермный потенциал	16
Изохорно-изотермный процесс	7
Константа равновесия	20, 21
Критерии самопроизвольности и равновесия	18
Круговой процесс	6
Мольная теплоемкость	10
Нулевой закон химической термодинамики	4
Первый закон термодинамики	6

Приведенная теплота	12
Принцип Каратеодори (адиабатической недостижимости)	12
Принцип Ле Шателье–Брауна	22
Работа	6
Свободная энергия Гельмгольца	16
Свободная энергия Гиббса	17
Стандартные условия	9
Тепловой эффект реакции	7
Теплота	6
Термодинамическое равновесие системы	19
Термохимия	7
Третий закон термодинамики (постулат Планка)	14
Уравнение изобары химической реакции Вант-Гоффа	21, 22
Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа	20
Уравнение изохоры химической реакции Вант-Гоффа	24
Формула Кирхгофа	10
Химический потенциал	24
Химическая термодинамика	4
Экзотермическая реакция	7
Эндотермическая реакция	7
Энтальпия (теплосодержание)	8
Энтропия	12
<b>2. Химическая кинетика</b>	
Активированный комплекс	37
Активные частицы	35
Истинная энергия активации	38
Кинетический порядок химической реакции	31
Кинетическое уравнение химической реакции	30, 31
Константа скорости реакции первого порядка	32
Константа скорости реакции второго порядка	32
Константа скорости реакции третьего порядка	33
Константа скорости химической реакции	32
Коэффициент Вант-Гоффа	36
Коэффициент перехода	41
Лимитирующая стадия	31
Молекулярность химической реакции	30
Период полупревращения	33
Порядок реакции	30, 31
Путь реакции	37
Способы определения порядка химической реакции	33
Стехиометрическое уравнение	30
Теория абсолютных скоростей химических реакций	38
Трансмиссионный коэффициент	41
Уравнение Аррениуса	34
Формальный порядок химической реакции	30
Химическая кинетика	30
Элементарный акт химической реакции	36
Эмпирическая энергия активации	36
Энергия активации	34
Энтропия активации	40

Эффективная энергия активации	36
<b>3. Ионика</b>	
Время релаксации	45
Ионика	43
Подвижность	44
Релаксационное торможение	45
Степень диссоциации	45
Удельная электропроводность растворов электро-	44
литов	
Эквивалентная электропроводность	44
Электрофоретическое торможение	45
<b>4. Электродика</b>	
Двойной электрический слой	49
Диффузионный потенциал	50
Обратимый электродный потенциал	50, 55
Плотность тока обмена	50
Потенциал нулевого заряда поверхности металла	51
Проводники электричества первого и второго рода	49
Скачок электрического потенциала	49
Стандартный электрод сравнения	52
Температурный коэффициент ЭДС	56
Термодинамика гальванического элемента	53
Ток обмена	50
Уравнение Нернста	55
Шкала электродных потенциалов	52
Электродика	52
Электродвижущая сила (ЭДС)	54
<b>5. Кинетика электродных процессов</b>	
Вольтамперометрия	63
Вращающийся дисковый электрод	63
Диффузия	62
Диффузионная кинетика	61
Закон Фика	62
Замедленная стадия массопереноса	62
Кинематическая вязкость раствора	65
Кинетика электродных процессов	58
Концентрационная поляризация	62
Коэффициент диффузии	62
Миграция	62
Перенапряжение	69
Поляризационная кривая	59
Поляризационная характеристика	59
Поляризация электродного процесса	58
Полярография	64
Предельный диффузионный ток	65
Специфическая адсорбция	68
Теория замедленного разряда – ионизации	66
Уравнение полярографической волны Гейровского –	64
Ильковича	
Уравнение Тафеля	69

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

Адамс Дж. К. – 4  
Аррениус С. А. (Arrhenius S. A.) – 3, 34, 35, 43

### Б

Больцман Л. (Boltzmann L.) – 39, 40, 68  
Браун К. Ф. (Braun C. F.) – 22, 23  
Бренстед – 68

### В

Вааге П. (Waage P.) – 30  
Вант-Гофф Я. Х. (Van't Hoff J. H.) – 3, 20, 22 – 24, 33, 34, 36  
Вин М. – 47  
Вольта А. (Volta A.) – 67

### Г

Габер Ф. (Haber F.) – 59  
Гальвани Л. (Galvani L.) – 53  
Гейровский Я. (Heyrovski J.) – 64  
Гельмгольц Г. Л. Ф. фон (Helmholtz H. L. F. von) – 3, 15, 16, 17, 20, 21, 24, 25  
Гесс Г. И. – 3, 7 – 10, 13  
Гиббс Дж. У. (Gibbs J. W.) – 3, 15 – 21, 25, 40, 54, 55  
Гульдберг К. М. (Guldberg C. M.) – 30

### Д

Даниель Дж. Ф. (Daniell J. F.) – 54  
Дебай П. Й. В. (Debye P. J. W.) – 46, 47  
Дэви Г. (Davy H.) – 22, 54

### И

Илькович Д. – 64

### К

Каратеодори К. (Caratheodory C.) – 12  
Карно Н. Л. С. (Carnot N. L. S.) – 11  
Карпов Л. Я. – 67  
Кирхгоф Г. Р. (Kirchhoff G. R.) – 10, 11  
Клапейрон Б. П. Э. (Clapeyron B. P. E.) – 11, 26  
Клаузиус Р. Ю. Э. (Clausius R. J. E.) – 11, 12  
Кнорре Д. Г. – 42, 72  
Кольрауш Ф. В. Г. (Kohlrausch F. W. G.) – 45, 46  
Копли Г. – 15, 17

### Л

Ле Шателье А. Л. (Le Chatelier H. L.) – 3, 22, 23  
Ломоносов М. В. – 3  
Луггин – 59  
Льюис Г. Н. (Lewis G. N.) – 17, 27, 28

## М

Максвелл Дж. К. (Maxwell J. C.) – 39  
Маркони Г. (Marconi G.) – 23  
Массье – 16  
Менделеев Д. И. – 3, 26

## Н

Некрасов Л. Н. – 65  
Нернст В. Ф. Г. (Nernst W. F. H.) – 55, 56, 62, 68

## О

Ом Г. С. (Ohm G.S.) – 44  
Онсагер Л. (Onsager L.) – 46, 47  
Оствальд В. Ф. (Ostwald W. F.) – 34, 55

## П

Планк М. К. Э. Л. (Planck M. C. E. L.) – 14, 37  
Поляни М. (Polanyi M.) – 38, 39

## С

Семенов Н. Н. – 3

## Т

Табель (Tafel) – 69  
Томсон (лорд Кельвин) У. (Thomson (Kelvin) W.) – 11

## Ф

Фарадей М. (Faraday M.) – 3, 43, 54, 62  
Фаулер Р. Г. (Fowler R.G.) – 4  
Фик А. (Fick A.) – 62, 63  
Фольмер М. (Volmer M.) – 66  
Фрумкин А. Н. – 65, 66, 67, 68, 72

## Х

Хориути И. – 39  
Хюккель Э. А. А. Й. (Huckel E. A. A. J.) – 46, 47

## Ш

Шиката М. – 64  
Шлыгин А. И. – 67

Э

Эванс М. Г. – 39

Эйринг Г. (Eyring H.) – 38, 39

Эмануэль Н. М. – 42, 72

Эрдей-Груз Т. (Erdey-Grus T.) – 66

Я

Якоби Б. С. (М. Г.) – 54