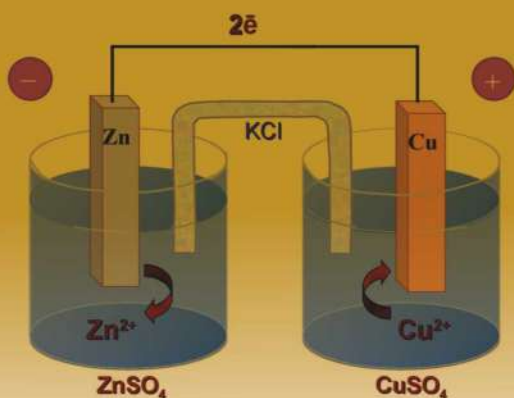


А.К. ОСПАНОВА
Г.А. СЕЙЛХАНОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2

Учебное пособие



А.К. Оспанова
Г.А. Сейлханова

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2

Учебное пособие

Алматы
«Қазақ университеті»
2020

УДК 661
ББК 35.50
О-75

*Рекомендовано к использованию в организациях образования
учебно-методическим объединением Республиканского
учебно-методического совета на базе КазНУ им. аль-Фараби
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по специальности «6В05301 – Химия»
(протокол №1 от 02.03.2019 г.)
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби
(проткол №5 от 27.06.2019 г.)*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **Д.Х. Камысбаев**
доктор химических наук, профессор **С.Х. Акназаров**
доктор химических наук, профессор **Г.Т. Балакаева**

Оспанова А.К.

О-75 Физическая химия. Часть 2: учебное пособие /
А.К. Оспанова, Г.А. Сейлханова. – Алматы: Қазақ уни-
верситеті, 2020. – 224 с.

ISBN 978-601-04-4417-1

В учебном пособии «Физическая химия. Часть 2» обобщены теоретические основы химической кинетики и электрохимии с учетом требований типового учебного плана специальности «6В05301 – Химия». С целью улучшения усвоения материала и для подготовки студентов к сдаче промежуточного и итогового контроля, а также для проверки сохранности знаний (ВОУД) по дисциплине «Физическая химия» после каждого раздела представлены тестовые вопросы.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности «6В05301 – Химия», а также может быть использовано при изучении физической химии на химико-технологических специальностях. Может быть полезно для магистрантов, докторантов, преподавателей вузов РК.

**УДК 661
ББК 35.50**

ISBN 978-601-04-4417-1

© Оспанова А.К., Сейлханова Г.А., 2020
© КазНУ имени аль-Фараби, 2020



ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс «Физическая химия, часть 2» включает следующие разделы: основы химической кинетики и электрохимия. Этой дисциплине предшествует дисциплина «Физическая химия, часть 1», в которой рассматриваются теоретические и прикладные аспекты химической термодинамики, химического равновесия в гомогенных и гетерогенных системах.

Теоретической базой многих прикладных направлений химии, а также ряда химических дисциплин является кинетика. В учебном пособии в разделе химической кинетики рассмотрены основные вопросы формальной кинетики простых необратимых реакций, влияние концентрации и температуры на скорость реакции, интегральные и дифференциальные методы определения кинетического порядка. Конкретные модели химических реакций рассматриваются кратко и могут быть рекомендованы студентам для подробного анализа при выполнении самостоятельной работы.

Важное место в современной химии отводится явлению катализа, являющегося теоретической базой многих технологий производства неорганических и органических веществ. Поэтому в данном учебном пособии представлены основные теоретические и прикладные вопросы катализа: виды катализа, основные свойства катализатора, кинетический анализ гомогенного и гетерогенного катализа, теории гетерогенного катализа.

В настоящее время электрохимические методы широко применяются не только в химии, но и в биологии, физике, электронике, медицине. Для успешного использования электрохимических методов требуется хорошее знание теоретических основ электрохимии. Поэтому в учебном пособии в разделе по электрохимии рассматриваются следующие вопросы: термодинамическая и электростатическая теории растворов электролитов, теоретические основы электрической проводимости в растворах сильных и слабых электролитов, электрическая проводимость в неводных средах, термодинамика электрохимических процессов, электродвижущие силы и электродные потенциалы, классификация электродов, химические и концентрационные цепи.



В учебном пособии после каждого раздела представлены тестовые вопросы для закрепления и усвоения теоретического материала по химической кинетике и электрохимии, что особенно полезно при самостоятельной подготовке к сдаче промежуточного и итогового контроля по дисциплине «Физическая химия, часть 2».

Учебное пособие «Физическая химия, часть 2» предназначено для изучения основ химической кинетики и электрохимии студентами специальности «6В05301 – Химия», а также может быть использовано на химико-технологических специальностях при прохождении курса физической химии.



ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

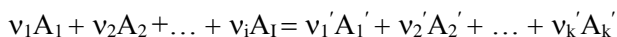
ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ, СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ, ОСНОВНОЙ ПОСТУЛАТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ, ПОРЯДОК И МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Одним из важных разделов физической химии является химическая кинетика. Химическая кинетика – это наука, изучающая закономерности протекания химических реакций во времени и их механизм. Химическая кинетика рассматривает зависимость скорости химических реакции от концентрации реагентов, температуры, свойств среды и других факторов.

Выяснение механизма протекания химических реакций, взаимосвязи между скоростью процессов и строением молекул реагирующих веществ – одна из важнейших задач химической кинетики.

Обычно при изучении химических процессов пользуются законами химической термодинамики.

Например, для реакции:



а) условие самопроизвольности $\Delta G < 0$, то есть

$$\Delta G = -RT \left[\ln K_a - \ln \frac{(a_1^{\nu_1'} \cdot a_2^{\nu_2'} \cdot \dots \cdot a_k^{\nu_k'})}{(a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \cdot \dots \cdot a_i^{\nu_i})} \right] < 0$$

б) условие равновесия $\Delta G = 0$ и тогда

$$K_a = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

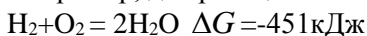
в) равновесный выход при определенных значениях Т и Р с помощью закона действия масс можно записать:



$$K_a = \left[\frac{(a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2} \dots a_k^{v_k})}{(a_1^{v_1} \cdot a_2^{v_2} \dots a_i^{v_i})} \right]$$

Однако термодинамика не может указать, через какое время система достигнет определенного состояния, т.е. в термодинамике не учитывается такой важный параметр – время. Кроме того, не всегда по величине ΔG , ΔF и ΔS (изолированная система) можно судить о самопроизвольности химических процессов.

Например, для реакций:



Указанные реакции идут только в присутствии катализаторов.

Химическая термодинамика рассматривает начальное и конечное состояние, когда молекулы и атомы находятся в устойчивых состояниях. Но очень часто на практике исходные вещества переходят в продукты через определенные превращения, т.е. через ряд стадий, в которых могут принимать участия радикалы, промежуточно-активные формы частиц и т.д., причем каждая стадия тоже идет во времени. Поэтому любая реакция – это сложная реакция и при ее изучении необходимо знать ее механизм. **Механизм реакции – это совокупность стадий, из которых состоит данный химический процесс.** Установление механизма химической реакции – это сложный процесс. Полное описание механизма реакций включает решение нескольких задач.

1. Подразделение реакций на отдельные этапы и равновесные стадии.

2. Характеристика промежуточных продуктов и оценка их времени жизни.

3. Описание переходного состояния для каждой стадии.

4. Полное описание процессов, как до образования переходного состояния, так и следующих за ним.

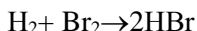
Анализ каждой стадии представляет собой сложную и кропотливую работу, которой также занимается химическая кинетика.



тика. Рассмотрим механизм реакции на примере образования HBr, которая идет через определенные стадии:

1. $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{Br}^\cdot$
2. $\text{Br}^\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}^\cdot$
3. $\text{H}^\cdot + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}^\cdot$
4. $\text{H}^\cdot + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2$
5. $\text{Br}^\cdot + \text{Br}^\cdot \rightarrow \text{Br}_2$ и так далее.

В термодинамике этот процесс можно представить одним уравнением:



В общем случае любая реакция идет через ряд элементарных стадий, каждая из которых состоит из отдельных элементарных актов химического превращения.

Элементарный акт химической реакции – это наиболее первичная стадия взаимодействия частиц, когда преодолевается один энергетический барьер. Рассмотрим энергетический путь элементарного акта на примере второй стадии (рис. 1):

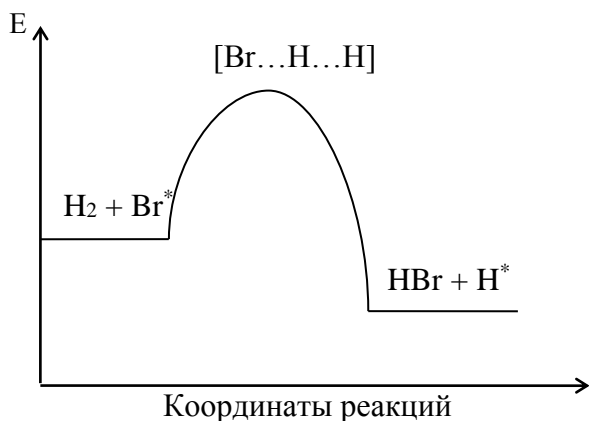


Рис. 1. Схематическое изображение элементарного акта в стадии взаимодействия атома брома с молекулой водорода

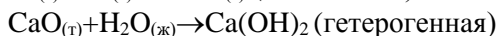
На начальном этапе происходит сближение Br^\cdot и H_2 с образованием активированного комплекса (псевдомолекулы) и



преодолевается определенный энергетический барьер, а затем происходит распад этого комплекса на новые частицы и т.д.

В случае суммарной реакции – она идет через ряд таких энергетических барьеров. Следовательно, **химическая кинетика изучает количественные изменения в химическом процессе во времени, определяет стадии и устанавливает механизм (или схему) протекания реакций.**

По своей природе химические реакции могут быть гомогенными и гетерогенными:



Кроме того, реакции бывают необратимые и обратимые.

В случае протекания необратимых процессов продукты реакций не могут перейти в исходные через те же энергетические пути или с точки зрения кинетики – когда равновесная концентрация продуктов реакции во много раз превышает бесконечно малую концентрацию исходных веществ, что ею можно пренебречь.

Обратимые – когда продукты реакции могут перейти в исходные через те же энергетические пути, в этом случае концентрация реагентов и продуктов реакции соизмеримы.

Скорость химической реакции

Важнейшей количественной характеристикой в химической кинетике является скорость реакции.

Под скоростью химической реакции понимают изменение количества веществ, вступающих в реакцию или образующихся в ходе процесса, в единицу времени, в единице реакционного пространства:

$$\omega = \pm \frac{1}{R} \frac{dn}{dt},$$

где n – число молей вещества,

R – реакционное пространство.

Количество вещества (n), реагирующего за единицу времени, всегда пропорционально величине реакционного простран-



ства – объему фазы (в гомогенной системе) или площади поверхности раздела фаз (в гетерогенной системе).

Изменение (n) в реакционном пространстве может быть обусловлено как протеканием реакции (закрытая система), так и обменом веществом с окружающей средой (открытая система). Рассмотрим изменение скорости в закрытой системе, когда весь процесс связан только с изменением скорости химической реакции. В гомогенной системе скорость (ω) будет определяться следующим соотношением:

$$\omega = \pm \frac{dn}{dt} \frac{1}{V},$$

где V – объем реакционного пространства.

Если объем системы постоянен (замкнутая система), то $\omega = \pm \frac{dc}{dt}$, так как $\frac{n}{V} = c$. Если объем реагирующей системы меняется (т.е. реакция в потоке), то $\omega = \frac{dc}{dt} + \frac{n}{V} \frac{dV}{dt}$.

Запись скорости химической реакции зависит от формы записи уравнения. Например, пусть $n_1A + n_2B \rightarrow n_3C + n_4D$, где n_1 - n_4 – стехиометрические коэффициенты. Изменение количеств каждого из реагентов не является независимым, а связано между собой стехиометрическими соотношениями. В этом случае скорость можно определить по изменению концентрации любого из исходных компонентов или продуктов реакции:

$$-\frac{1}{n_1} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{n_2} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{n_3} \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{n_4} \frac{dc_D}{dt}$$

Рассмотрим следующую реакцию: $3H_2 + N_2 = 2NH_3$.

Скорость для нее можно выразить через изменение концентрации любого реагента в соответствии со следующим соотношением:

$$-\frac{1}{3} \frac{dc_{H_2}}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{dc_{N_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{NH_3}}{dt}$$



Каждая из этих записей адекватны друг другу.

При дальнейшем рассмотрении вопросов по химической кинетике будут приведены данные только для изотермических ($T = \text{const}$), изохорных ($V = \text{const}$) условий.

На практике скорость химической реакции определяется по изменению концентрации либо исходных веществ, либо продуктов во времени. Эти зависимости называются кинетическими кривыми. Пусть дана реакция: $A+B \rightarrow C$, кинетические кривые представлены на рисунке 2.

Так как в ходе реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, то их кинетические кривые идут по нисходящей кривой, а концентрация продукта реакции со временем растет и кривая идет по восходящему направлению. Как видно из рисунка 2, скорости расходования исходных веществ кажутся отрицательными, т.к. касательные к кривым А и В образуют тупой угол с осью абсцисс и, следовательно, производные $\frac{dc_1}{dt}$ и $\frac{dc_2}{dt}$ в

уравнении имеют отрицательные значения. Но скорость реакции всегда положительная величина, а знак «минус» означает, что концентрация исходных веществ со временем уменьшается. Скорость реакции, выраженная через изменение концентрации продукта реакции, положительна, т.к. касательная к кривой (С) образует острый угол, и производная $\frac{dc_3}{dt}$ – будет положительной.

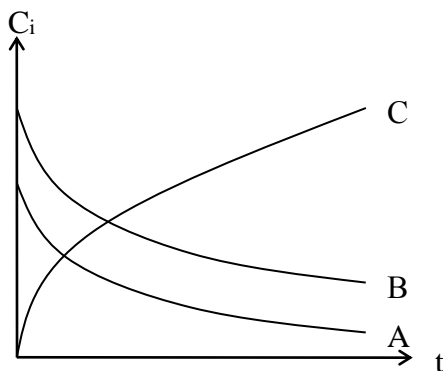


Рис. 2. Кинетические кривые



В случае сложной реакции можно говорить о скоростях отдельных стадий, а результирующая скорость реакции определяется путем применения сложного математического аппарата (позднее рассмотрим).

Различают среднюю и мгновенную (истинную) скорость химической реакции.

Средней скоростью реакции за данный промежуток времени называется отношение изменения концентрации исходных веществ (продуктов реакции) ко времени, в течение которого это изменение произошло:

$$\omega_{\text{ср}} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Мгновенная (истинная) скорость определяется как производная концентрации от времени в каждой точке кинетической кривой, т.е. как отношение изменения концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции к бесконечно малому промежутку времени:

$$\omega_{\text{мгновен}} = \pm \frac{dc}{dt},$$

где $\frac{dc}{dt}$ – бесконечно малое изменение концентрации за бесконечно малое время.

В случае гетерогенной реакции:

$$\omega = \frac{1}{A} \frac{dc}{dt},$$

где $\frac{dc}{A dt}$ – изменение концентрации в единицу времени, на единице удельной поверхности (A).

В общем случае, скорость химической реакции определяется числом элементарных актов взаимодействия в единицу вре-



мени, в единице объема (гомогенная) и на единицу поверхности (гетерогенная).

Факторы, влияющие на скорость химической реакции

На скорость любой химической реакции влияют различные факторы это: концентрация, температура, наличие катализатора, давление, рН среды, удельная поверхность, форма реактора (цепная реакция), доза излучения (радиационно-химическая), длина волны света (фотохимическая), плотность тока (электрохимическая реакция) и т.д.

Основной постулат химической кинетики

Из всех перечисленных факторов наибольшую роль играет концентрация. Рассмотрим это на примере реакции: $A+B \rightarrow C$.

Для того, чтобы образовался продукт С, необходимо, чтобы частицы А и В находились в одной точке пространства и столкнулись. Используя теорию вероятности, дадим обоснование основного постулата химической кинетики.

Вероятность (ω) попадания частицы А в данную точку будет равно:

$$\omega_A = K_1 \cdot c_A, \text{ а для В: } \omega_B = K_2 \cdot c_B,$$

где c_A, c_B – концентрации веществ А и В, K_1, K_2 – коэффициенты пропорциональности. Тогда вероятность попадания обоих частиц в одну точку пространства будет равно ω – их произведению, т.е.

$$\omega = \omega_A \cdot \omega_B = K_1 \cdot K_2 \cdot c_A \cdot c_B = K \cdot c_A \cdot c_B,$$

где $K = K_1 \cdot K_2$.

В общем случае для реакции $n_1A + n_2B \rightarrow C$, основной постулат можно записать $\omega = K \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}$, ω – скорость. Это математическая запись скорости химической реакции. На ос-



новании закона действия масс основной постулат химической кинетики был открыт в 1864 году скандинавским химиком Гульдбергом и математиком Вааге.

Коэффициент пропорциональности в уравнении основного постулата K – это константа скорости химической реакции. Ее физический смысл определяется следующим образом: если $c_A = c_B = 1$, то $K = \omega$ и поэтому ее иногда называют удельной скоростью.

На основании уравнения основного постулата химической кинетики можно дать другую формулировку скорости реакции: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению мгновенных концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени, (для простейших элементарных реакций) соответствующих их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для гетерогенных реакций: $K \neq \omega$. Основной постулат химической кинетики применим и к сложным реакциям, но только к отдельным его стадиям.

Порядок реакции и молекулярность реакции

Порядок реакции – это показатель степени, в который возведена концентрация в уравнении основного постулата химической кинетики.

Для реакции $n_1A + n_2B \rightarrow n_3C$ можно записать основной постулат:

$$\omega = K \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}$$

n_1, n_2 – частные порядки реакции по веществам А и В соответственно.

$n_1 + n_2$ – суммарный или общий порядок реакции.

Общий порядок реакции может быть равен сумме стехиометрических коэффициентов только для простейших реакций, а в общем случае это не выполняется.

Другая важная характеристика химических реакций – молекулярность. Молекулярность – это число молекул, участвующих в одном элементарном химическом акте. Молекулярность – мо-



жет быть равна единице – это мономолекулярные реакции, 2 – это бимолекулярные и реже – 3 (вероятность столкновения одновременно трех молекул в одном элементарном акте очень мала) – это тримолекулярные реакции.

Отличие порядка реакции от молекулярности

1. Порядок – это экспериментально полученная величина и она может принимать целые, дробные, отрицательные и положительные значения, а также может быть равной нулю. Молекулярность – это теоретическая величина, она может быть равной только 1, 2, реже 3.

2. Порядок – величина формальная, а молекулярность имеет физический смысл.

3. Молекулярность относится к элементарному акту химической реакции, а порядок – ко всей реакции в целом.

4. Порядок реакции зависит, прежде всего, от механизма реакции, от температуры, катализатора, природы реагирующих веществ и условий эксперимента.



ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ГОМОГЕННЫХ ОДНОСТОРОННИХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

1. Односторонние реакции первого порядка

Порядок реакции является важной характеристикой химической реакции и в зависимости от нее константа скорости может принимать различные функциональные зависимости от концентрации.

Для односторонней мономолекулярной реакции $A \rightarrow B$ в закрытой системе можно использовать закон действующих масс и записать $\omega = K \cdot c_A^1$; с другой стороны $\omega = -\frac{dc_A}{dt}$ и, следовательно,

$$-\frac{dc_A}{dt} = K \cdot c_A \quad (1)$$

Пусть c – текущая концентрация реагента к моменту t и уравнение (1) запишем в виде:

$$-\frac{dc}{c} = K dt \quad (2)$$

Левую часть уравнения (2) проинтегрируем от c_0 до c , а правую в пределах от 0 до t : $\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = -K \int_0^t dt$.

После интегрирования получаем

$$\ln \frac{c}{c_0} = -Kt \text{ или } K = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}, \quad (3)$$

где c_0 – исходная концентрация, c – оставшаяся концентрация реагента к моменту времени t .



Преобразуем уравнение (3) в более удобную форму, пусть при $t = 0$, $c_0 = a$. При $t > 0$, прореагировало x молей вещества А, осталось $(a - x)$. Тогда уравнение (3) можно записать как

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (4)$$

Последнее уравнение чаще всего используется при проведении практических расчетов.

Размерность константы скорости химической реакции первого порядка можно выразить из уравнений (3, 4) и она равна $\dim\{K_1\} = [\text{время}^{-1}]$ (dimention – от англ. размер). Время может быть выражено в ч, мин, с и т.д. В системе СИ время представляют в секундах (с).

Зная начальную концентрацию a и текущую $(a - x)$, можно рассчитать константу скорости, используя уравнение (4). Текущую концентрацию реагента можно определить потенциометрическим, кондуктометрическим, спектрофотометрическим методами, методом объемного титрования и т.д. Для реакции первого порядка вместо концентраций можно подставлять пропорциональные им величины: давление, оптическую плотность, электрическую проводимость и т.д.

Константу скорости химической реакции первого порядка можно найти и графическим методом. Для этого представим уравнение (4) следующим образом:

$$\ln(a - x) = \ln a - kt \text{ (уравнение прямой)}$$

Графическая зависимость $\ln(a - x)$ от t представлена на рисунке 1, из которой следует, что $K = tg a$.

Третий метод определения константы скорости – это через период полураспада или период полупревращения, $t_{1/2}$.

$t_{1/2}$ – это время, по истечении которого прореагирует половина исходного вещества, т.е. при $t_{1/2}$ $c = \frac{c_0}{2}$.



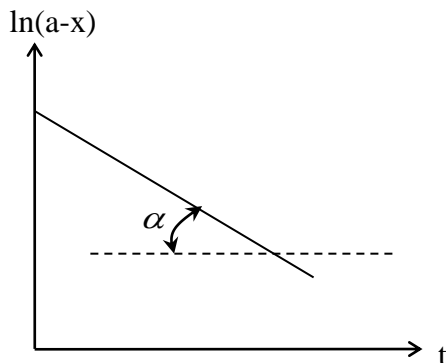


Рис. 1. Зависимость $\ln(a-x)$ от времени

Тогда $K = \frac{1}{t_{1/2}} \ln \frac{c_0}{c} = \frac{1}{t_{1/2}} \ln 2 = \frac{0,693}{t_{1/2}}$, откуда $t_{1/2} = \frac{0,693}{K}$ (5)

Как видно из последнего уравнения, время полураспада химической реакции первого порядка не зависит от концентрации.

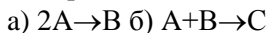
Таким образом, зная $t_{1/2}$, можно найти константу скорости, и наоборот.

Уравнение (3) или (4) можно записать в экспоненциальной форме: $c = c_0 e^{-Kt}$.

Откуда, $x = a(1 - e^{-kt})$ или $(a - x) = ae^{-kt}$, т.е. концентрация x – концентрация продукта реакции.

2. Односторонние реакции второго порядка

Рассмотрим реакции второго порядка. При этом возможны два типа реакции:



Рассмотрим случаи а) и б), когда $c_A = c_B$.

Основной постулат химической кинетики для них запишется:

$$\omega = Kc_A c_B = Kc_A^2; -\frac{dc}{dt} = Kc_A^2 \quad (6)$$



Проинтегрируем уравнение (6): $\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = -K \int_0^t dt$.

Решение этого уравнения дает: $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = Kt$, из которого выразим K :

$$K = \frac{1}{t} \frac{(c_0 - c)}{c_0 \cdot c} \quad (7)$$

Перепишем уравнение (7) в удобную для расчета форму: при $t = 0$, $c_0 = a$, при $t > 0$ провзаимодействовало x молей A , и осталось $(a - x)$. Тогда $c_0 - c = a - (a - x) = x$ и уравнение (7) запишется следующим образом:

$$K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a - x)} \quad (8)$$

Размерность константы скорости второго порядка можно определить по последнему уравнению: $\dim\{K_2\} = [\text{конц}]^{-1}[\text{время}]^{-1}$.

Для определения константы скорости второго порядка на практике пользуются графическим анализом уравнения $\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + Kt$, зависимость $1/c = f(t)$ – прямолинейная, которая представлена на рисунке 2, где $K = tg \alpha$.

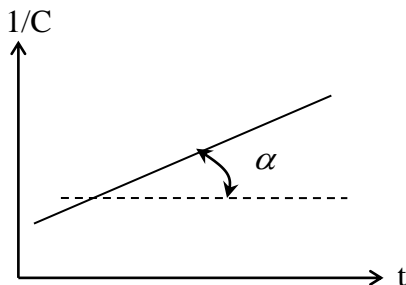


Рис. 2. Зависимость $1/C$ от времени



Период полураспада для реакций второго порядка можно рассматривать только для случая $c_A = c_B$.

$$t_{1/2} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)K_n \cdot c_0^{n-1}} \quad (9)$$

Это общая формула, которая связывает $t_{1/2}$ и K для химических реакций любого порядка при равенстве концентраций исходных компонентов. Тогда для $n = 2$, исходя из уравнения (7),

$$t_{1/2} = \frac{1}{Kc_0} \quad \text{или} \quad K = \frac{1}{t_{1/2} \cdot c_0} \quad (10)$$

В этом случае время полураспада зависит от исходной концентрации вещества.

Теперь рассмотрим случай, когда $n = 2$, но $c_A \neq c_B$.

$$\omega = Kc_A c_B = -\frac{dc}{dt} \quad (11)$$

Пусть при $t = 0$ $c_A = a$, $c_B = b$. При $t > 0$ x – концентрация продукта реакции, тогда $(a - x)$ и $b - x$ текущие (оставшиеся) концентрации компонентов А и В соответственно. С учетом этих обозначений уравнение (11) запишется так:

$$-\frac{dc}{dt} = K(c_A - x) \cdot (c_B - x) \quad \text{или} \quad \frac{dx}{dt} = K(a - x) \cdot (b - x). \quad \text{Проинтегрируем это уравнение:}$$

$\int_0^x \frac{dx}{(a-x) \cdot (b-x)} = K \int_0^t dt$. Решение этого уравнения дает:

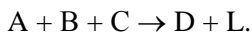
$$K = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (12)$$



Это кинетическое уравнение для химических реакций второго порядка при $c_A \neq c_B$.

3. Односторонние реакции третьего порядка

Рассмотрим реакцию третьего порядка, когда $c_A = c_B = c_C$:



В этом случае $-\frac{dc}{dt} = K \cdot c^3$ и $\int_{c_0}^c \frac{dc}{c^3} = -K \int_0^t dt$. Решение этого уравнения дает следующее:

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2Kt, \text{ откуда } K = \frac{1}{2t} \frac{(c_0^2 - c^2)}{c_0^2 \cdot c^2} \quad (13)$$

Это кинетическое уравнение для реакций третьего порядка при равенстве концентрации исходных компонентов.

Для рассматриваемой реакции K связана с периодом полураспада ($t_{\frac{1}{2}}$) следующим соотношением:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2Kc_0^2}, \quad (14)$$

а для реакции третьего порядка при $c_A \neq c_B \neq c_C$ период полураспада не имеет смысла.

Размерность константы скорости $\dim\{K_3\} = [\text{конц}]^{-2}[\text{время}]^{-1}$, общая формула для определения размерности константы скорости реакций разных порядков имеет следующий вид:

$$\dim\{K_n\} = [\text{конц}]^{-n+1}[\text{время}]^{-1}.$$

4. Односторонние реакции нулевого порядка

На практике часто встречаются реакции нулевого порядка, т.е. $n = 0$.



Основной постулат для них записывается $\omega = Kc^0 = K$. Из этого следует, что скорость таких реакции не зависит от концентрации. Такое возможно при постоянно избыточной концентрации исходного вещества, или при протекании особых типов реакций, таких как фотохимические реакции, когда скорость зависит от интенсивности светового потока. Используя предыдущий подход можно записать: $-\frac{dc}{dt} = K$, затем, разделив пере-

менные, интегрируем $\int_{c_0}^c dc = -K \int_0^t dt$; получаем

$$-Kt = c - c_0 \text{ или } K = \frac{c_0 - c}{t} = \frac{x}{t} \quad (15)$$

Для графического определения константы скорости нулевого порядка можно записать уравнение (15): $Kt = c_0 - c$ или $c = c_0 - Kt$, которое представляет прямолинейную зависимость $c = f(t)$ (рис. 3), $K = tg \alpha$.

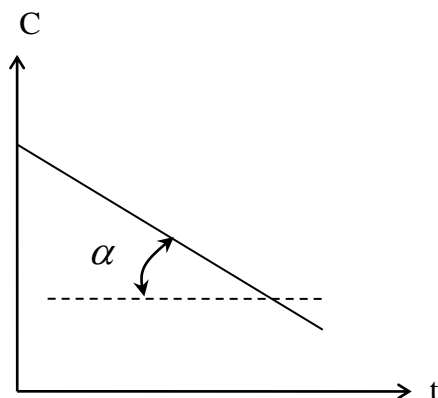


Рис. 3. Зависимость концентрации от времени

Размерность $\dim\{K_0\} = [\text{конц}]^1[\text{время}]^{-1}$, и константа скорости связана с периодом полураспада следующим соотношением:



$$K = \frac{c_0}{2t_{\frac{1}{2}}} \quad (16)$$

Сравнивать константы скорости химических реакций разных порядков нельзя, это не имеет смысла, но можно сравнивать кинетические кривые при одинаковых c_0 и K , рисунок 4.

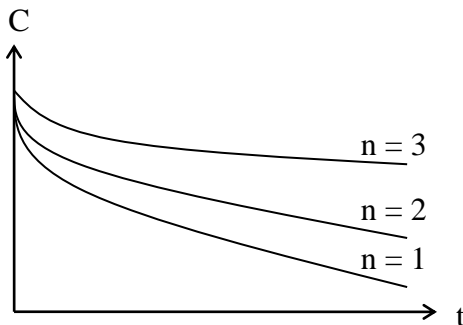


Рис. 4. Кинетические кривые для реакций разных порядков

Чем больше кривизна зависимости, тем выше порядок соответствующей реакции.

5. Односторонние реакции n-го порядка

Многие химические процессы протекают по сложному механизму и порядки таких реакций могут быть выражены целыми или дробными числами.

Пусть $A_1 + A_2 \rightarrow B + C$ протекает по n-му порядку. Тогда скорость можно выразить: $\omega = Kc^n = -\frac{dc}{dt}$.

После преобразования удобно записать: $\frac{dc}{c^n} = -Kdt$.

Интегрируя это уравнение в пределах от $t=0$ до t , от c_0 до c , получим:

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right] = Kt \quad \text{или} \quad K = \frac{1}{t(n-1)} \left[\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right] \quad (17)$$



Из последнего уравнения можно рассчитать текущую концентрацию реагента в любой момент времени, если известна константа скорости (K) и порядок реакции (n):

$$c = \frac{c_0}{\left[1 + c_0^{n-1}(n-1)Kt\right]^{1/n-1}} \quad (18)$$

Выведенные общие уравнения (17, 18) можно использовать для реакций n-го порядка при любых значениях n, кроме реакций первого порядка.



МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПРОСТЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Методы определения порядка реакции делятся на две большие группы:

- 1) интегральные
- 2) дифференциальные.

1. Рассмотрим интегральные методы. Интегральные методы основаны на использовании кинетических уравнений в интегральном виде, которые подразделяются на три группы:

а) способ подстановки

В этом методе используют основные кинетические уравнения для химических реакций различных порядков:

$$n = 1 \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

$$n = 2 \quad K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 \cdot c} \quad \text{при } c_A = c_B$$

$$n = 3 \quad K = \frac{1}{2t} \frac{(c_0^2 - c^2)}{c_0^2 \cdot c^2} \quad \text{и для } n = 3, c_A = c_B = c_C \text{ и так далее.}$$

Сущность метода заключается в том, что в эти уравнения подставляем значения концентраций в каждый момент времени и определяем константу скорости K . Если полученные величины K – постоянны в пределах ошибки эксперимента, т.е. не изменяются во времени, следовательно, исследуемая химическая реакция протекает по закономерностям реакции того порядка, в кинетическое уравнение которого были подставлены значения концентраций.

б) графический способ

В этом случае используем основные кинетические уравнения для всех n , в следующем виде:

$$n = 1, \ln c = \ln c_0 - Kt ; n = 2, \frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + Kt$$



$$n = 3, \quad \frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2Kt$$

Суть метода заключается в том, что при построении зависимости различной функции концентрации от времени (в соответствии с вышеуказанными уравнениями), в случае получения прямолинейной зависимости, порядок реакции равен тому порядку соответствующему графику, например, если рассматриваемая химическая реакция первого порядка и по тангенсу угла наклона (α) можно определить ее константу скорости ($K = \operatorname{tg} \alpha$) (рис. 1).

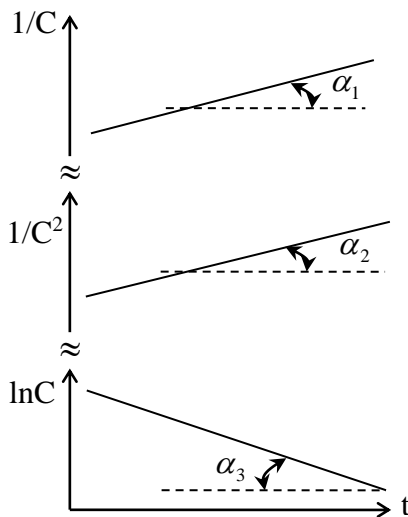


Рис. 1. Зависимость различных функций концентрации исходных веществ от времени для реакции различных порядков

в) способ определения порядка реакции по времени полупревращения $t_{1/2}$.

Как известно, $t_{1/2}$ связан с константой скорости K для химических реакций разных порядков следующим образом:



$$n = 1, t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_1} \quad (t_{1/2} \text{ не зависит от } c_0)$$

$$n = 2, t_{1/2} = \frac{1}{K_2 c_0} \quad (t_{1/2} \text{ зависит от } \frac{1}{c_0})$$

$$n = 3, t_{1/2} = \frac{3}{2K_3 c_0^2} \quad (t_{1/2} \text{ зависит от } \frac{1}{c_0^2})$$

Для определения порядка реакции этим методом проводят несколько опытов при различных начальных концентрациях реагента и определяют $t_{1/2}$ и по характеру зависимости $t_{1/2}$ от

c_0 легко установить n . При этом определение проводят по одному из исходных веществ, остальные должны быть в избытке, т.е. таким образом, находят частный порядок по исследуемому веществу. Затем, зная частные порядки, можно определить общий порядок реакции (см. выше). Этот метод был предложен А.В. Раковским. Продолжением этого метода является **метод Оствальда – Нойесса**.

Для определения порядка реакции методом Оствальда – Нойесса было использовано следующее уравнение зависимости $t_{1/2} = f(c_0)$:

$$t_{1/2} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)K_n \cdot c_0^{n-1}}$$

Прологарифмируем это уравнение и получим:

$$\lg t_{1/2} = \lg \frac{2^{(n-1)} - 1}{K(n-1)} - (n-1) \lg c_0$$

Если построим график зависимости $\lg t_{1/2}$ от $\lg c_0$, то получим прямолинейную зависимость, из которой можно найти тангенс угла α (рис. 2), $\operatorname{tg} \alpha = n - 1$ или $n = 1 + \operatorname{tg} \alpha$.



Этот метод используют часто при определении порядка реакции, когда они протекают по сложному механизму.

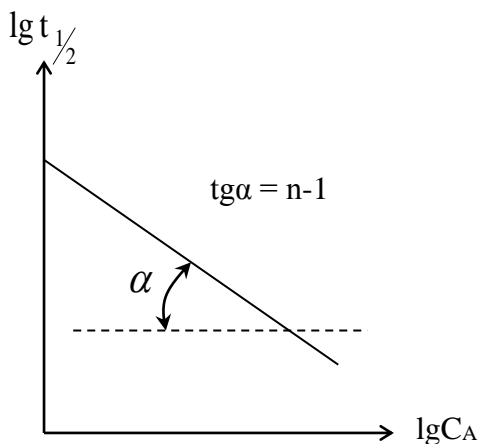


Рис. 2. Зависимость $\lg t_{1/2} = f(\lg c_0)$

Порядок реакции в этом методе можно определить и расчетным путем.

Разделив $t'_{1/2}$ на $t''_{1/2}$, это периоды полураспада, соответствующие двум опытам при различных исходных концентрациях реагента c'_0 и c''_0 получим удобную формулу для

расчета n : $\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \left(\frac{c''_0}{c'_0} \right)^{n-1}$; логарифмируя и преобразуя получен-

ные уравнения, получим уравнение Нойесса:

$$n = 1 + \frac{\lg \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}}}{\lg \frac{c'_0}{c''_0}} \quad (1)$$



2. Дифференциальные методы

В этих методах кинетические уравнения используются в дифференциальном виде. Дифференциальные методы делятся на две группы:

а) метод избытка Оствальда

Для реакции $n_1A + n_2B \rightarrow n_3C$ проводят два опыта. Пусть основной постулат для данной реакции запишется:

$$\omega = K c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2} \quad (2)$$

В первом опыте пусть $c_B \gg c_A$ и тогда уравнение (2) примет вид: $\omega = K' c_A^{n_1}$, где $K' = K \cdot c_B^{n_2}$. Определяем n_1 (частный порядок по веществу А) любым вышеописанным методом. Во втором опыте пусть $c_A \gg c_B$ и тогда $\omega = K'' \cdot c_B^{n_2}$, $K'' = K c_A^{n_1}$. Также определяем n_2 (частный порядок по веществу В).

Тогда общий порядок реакции равен $n = n_1 + n_2$.

б) метод Вант-Гоффа

Метод основан на графическом анализе уравнения $\omega = K c^n$ (общий вид уравнения для скорости химической реакции).

Прологарифмируем это уравнение: $\lg \omega = \lg K + n \lg c$ (уравнение прямой) и по тангенсу угла наклона зависимости $\lg \omega = f(\lg c)$ можно найти порядок реакции ($\operatorname{tg} \alpha = n$).

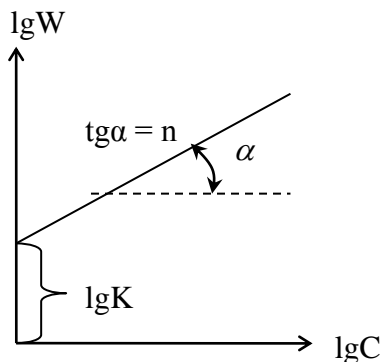


Рис. 3. Определение порядка реакций по методу Вант-Гоффа



Различают два графических варианта этого метода.

Вариант 1. Определяют начальные скорости реакции (скорости реакций, определенных на начальном участке кинетических кривых) при различных исходных концентрациях реагентов (экспериментально проводят опыты при различных исходных концентрациях реагента). Для определения скорости реакции к каждой точке c_1, c_2, c_3 проводят касательные (рис. 4) и находят угловые коэффициенты этих прямых.

$$\text{Тогда } \operatorname{tg} \alpha_1 = -\frac{dc_1}{dt} = \omega_1$$

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = -\frac{dc_2}{dt} = \omega_2$$

$$\operatorname{tg} \alpha_3 = -\frac{dc_3}{dt} = \omega_3.$$

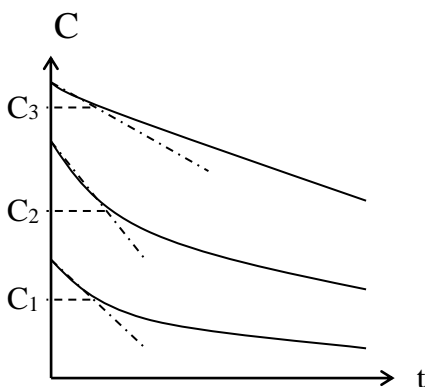


Рис. 4. Кинетические кривые для разных исходных концентраций реагентов

Далее логарифмы полученных скоростей наносят на график зависимости $\lg \omega = f(\lg c)$ и определяют порядок реакции (рис. 3). Полученный порядок обозначают n_c и называют концентрационным или истинным.

При таком определении порядка реакции образующиеся промежуточные продукты не влияют на скорость процесса.



Вариант 2. При определении порядка реакции используют данные одного опыта, т.е. получают одну кинетическую кривую и по ней в различные моменты времени от начала реакции определяют скорость реакции. Для этого, строят касательные к различным точкам на кривой и по тангенсу угла наклона определяют скорости реакции в разное время:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = -\frac{dc}{dt_1}, \operatorname{tg} \alpha_2 = -\frac{dc_1}{dt_2} \text{ и т.д. (см. рис. 5).}$$

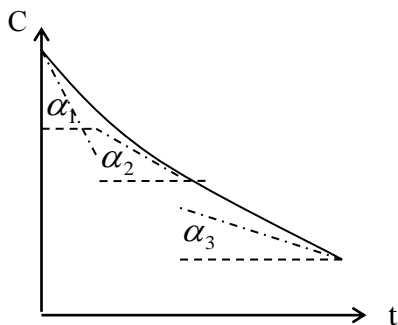


Рис. 5. Кинетическая кривая для одной исходной концентрации реагента

Затем строят график зависимости $\lg \omega = f(\lg c)$ и по тангенсу угла наклона этой зависимости (рис. 3) определяют временной порядок реакции ($\operatorname{tg} \alpha = n_\tau$).

При определении временного порядка реакции, на его значение могут оказывать влияние образование промежуточных веществ, следовательно, и на скорость химической реакции. n_c и n_τ могут быть разными, если промежуточные вещества искажают ход реакции.

Если $n_\tau > n_c$, т.е. скорость реакции со временем падает быстрее, то промежуточные вещества тормозят процесс.

Если $n_\tau < n_c$, в этом случае скорость реакции падает меньше, чем ожидалось. Следовательно, исследуемый процесс подвергается активации, т.е. автокатализу.



При определении порядка реакции наименее точным является метод определения по периоду полураспада, т.к. он дает временной порядок реакции, среднее между n_c и n_t .

Интегральные методы дают возможность определения общего порядка реакции, но он не является истинным, т.к. при определении используются результаты только одного опыта, кроме того, этот метод – метод "проб и ошибок".

Неточность при определении порядка реакций дифференциальными методами обусловлена возможными ошибками при проведении касательных к определенным участкам на кинетических кривых. В связи с этим необходим комплексный подход при установлении порядка химических реакции, т.е. сочетание результатов нескольких методов с использованием возможностей компьютерной обработки полученных данных.



ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Одним из важных факторов, влияющих на скорость химической реакции, является температура.

Для реакции $n_1A + n_2B \rightarrow n_3C + n_4D$ запишем основной постулат химической кинетики $\omega = K \cdot c_A^{n_1} \cdot c_B^{n_2}$. Согласно представленной формуле, если температура влияет на скорость, то она должна влиять либо на концентрацию, либо на порядок реакции, либо на константу скорости. При увеличении температуры на 10°C число столкновений возрастает только в 1,2-1,4%, следовательно, температура практически не влияет на концентрацию веществ, при этом порядок реакции также не изменяется. Значит, температура должна влиять на константу скорости химической реакции (K).

Впервые Вант-Гофф в 1879 году установил эмпирическое правило: **увеличение температуры на каждые 10°C приводит к увеличению скорости реакции в $2\div 4$ раза (для простых реакций)**. При этом был сделан акцент на влияние температуры на константу скорости и количественно представлено следующим образом:

$$K_{T_2} = K_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = K_{T_1} \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad (1)$$

где γ – температурный коэффициент, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на 10°C .

$$\gamma = \sqrt[10]{\frac{K_2}{K_1}} \quad (2) \text{ или } \gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T} \approx 2 \div 4 \quad (3)$$

γ – позволяет приближенно оценить влияние температуры на скорость процесса.

Позднее Вант-Гофф в 1887 году количественно охарактеризовал взаимосвязь константы скорости с температурой. Им было сделано предположение о том, что изменение константы скорости химической реакции от температуры такое же, как и изменение константы равновесия этой реакции от температуры.



С этой целью Вант-Гофф анализирует уравнение изохоры:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (4)$$

применительно к влиянию температуры на скорость химической реакции, где ΔU – тепловой эффект реакции при постоянном объеме ($V = \text{const}$).

Рассмотрим обратимую реакцию: $A \rightleftharpoons B$, то $K_c = \frac{K_1}{K_2}$, где K_c – константа равновесия, K_1, K_2 – константы скорости прямой и обратной реакции. С учетом этого соотношения, уравнение (4) перепишем:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2}$$

или

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} + \text{const} \text{ и } \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2} + \text{const}.$$

В общем виде для любой реакции это можно выразить следующим образом:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} + \text{const} \quad (5)$$

Аррениус развил идею Вант-Гоффа о влиянии температуры на скорость химической реакции и доказал, что практически $\text{const} = 0$ и уравнение (5) можно записывать:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (6)$$

– дифференциальное уравнение Аррениуса.



Кроме дифференциального уравнения Аррениусом было предложено уравнение в интегральной форме:

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln A_0, \quad (7)$$

где E_a и A_0 – были названы Аррениусом энергией активации и предэкспоненциальным множителем, которые имеют определенный физический смысл.

Основным уравнением Аррениуса является уравнение (7) записанное в следующем виде:

$$K = A_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (8)$$

При выводе уравнения (6) Аррениус не вводил никаких допущений, и оно является наиболее общим, а при выводе уравнения (7) – он допускал, что энергия активации не зависит от температуры (в узком интервале температур) и его можно использовать для расчетов.

При выводе всех этих уравнений Аррениусом было сделано несколько допущений.

Первое допущение: реагировать могут не все молекулы, а только те, которые находятся в активной модификации, следовательно, акту образования продукта реакции должен предшествовать акт активации. Образование активной модификации идет за счет столкновения, при котором молекулы поглощают энергию в виде тепловой, т.к. эти процессы эндотермические и по Аррениусу это можно записать так, $2A \rightarrow B$ (обычно): $A + A + E_A \rightarrow A^* + A^* \rightarrow B$ активация идет за счет тепловой энергии.

Доля активных молекул при обычных условиях мала и их распределение по энергиям подчиняется уравнению Больцмана, однако их количество значительно возрастает с увеличением температуры. Множитель Больцмана (количество активных модификаций) определяется по формуле:

$$n = n_0 e^{-E_a/RT},$$

где n – активные частицы, n_0 – общее число частиц.



Активными принято считать те молекулы, которые обладают избыточной энергией кинетического, поступательного движения, повышенной кинетической энергией вращательного, колебательного движения атомов и групп атомов в молекулах. Поэтому величину E_a – Аррениус называет энергией активации.

Второе допущение: образование активных модификаций является обратимым процессом и к нему применим закон действующих масс (ЗДМ), т.е. концентрация активных модификации соответствует термодинамическому равновесию, и ее можно выразить через константу равновесия K_c :

$$A \rightleftharpoons A^* \text{ и } K_c = \frac{[A^*]}{[A] - [A^*]}$$

Третье допущение: концентрация активных модификаций мала и она не влияет на концентрацию исходных молекул, т.е.

$$K_c = \frac{[A^*]}{[A]} \text{ или } [A^*] = K_c \cdot [A]. \text{ Для } K_c \text{ можно записать уравнение}$$

изохоры Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U_a}{RT^2},$$

где ΔU_a – теплота образования активных молекул.

Четвертое допущение: активная модификация превращается в продукт реакции со скоростью, не зависящий от температуры, при этом температура влияет только на скорость образования активных модификаций.

Используя эти допущения, Аррениус выводит свое уравнение в дифференциальном виде:

Для реакции $A \rightleftharpoons B$, скорость, выраженная через продукт реакции, запишется

$$\frac{dB}{dt} = \text{const}[A^*] = \text{const} \cdot K_c[A] \quad (9)$$

(в соответствии с 3 допущением).



Но с другой стороны $\frac{dB}{dt} = K[A]$ (10) или $K[A] = \text{const} \cdot K_c[A]$, и $K = \text{const} \cdot K_c$ (11). Прологарифмируем уравнение (11): $\ln K = \ln \text{const} + \ln K_c$. Продифференцируем по T и получим: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT}$ (12), но т.к. $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} = \frac{E_a}{RT^2}$, то и $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ (13). Энергия активация (E_a) – теплота образования 1 моля активных модификаций, имеет размерность энергии (Дж).

Для определения физического смысла энергии активации рассмотрим реакцию: $A + B \rightleftharpoons C + D$. Представим энергетический ход этой реакции следующим образом (см. рис. 1):

$$E_2 - E_1 = U_1 - U_2 = \Delta U,$$

где E_1 и E_2 энергии активации прямой и обратной реакций соответственно.

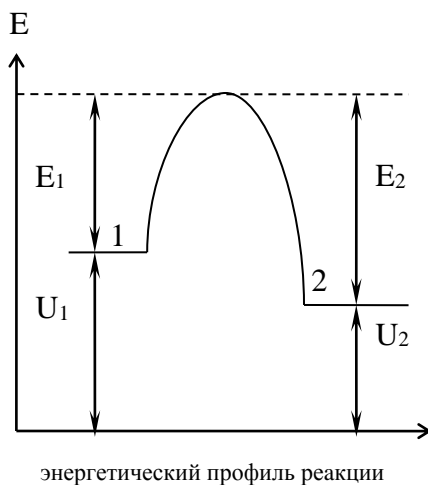


Рис. 1. Изменение энергии системы в ходе химической реакции



Из представленного рисунка видно, что энергия активации – это потенциальный барьер, который должны преодолеть частицы, чтобы провзаимодействовать, в этом и состоит ее физический смысл. Энергия активации – это некоторое избыточное количество энергии (по сравнению со средней), которым должна обладать молекула для вступления в реакцию, или минимальная энергия, необходимая для того, чтобы столкнувшись молекулы провзаимодействовали.

Энергия активации прямой и обратной реакций связана с тепловым эффектом реакции ΔH соотношением:

$E_2 - E_1 = \Delta H$ (рисунки 2а и 2б), $\Delta H > 0$ – эндотермическая реакция, $\Delta H < 0$ – экзотермическая.

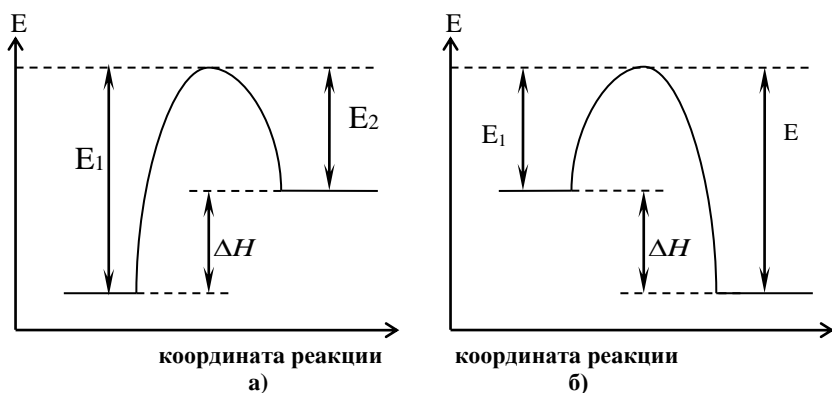


Рис. 2. Взаимосвязь между энергией активации прямой и обратной реакций и тепловым эффектом реакции (а – эндотермическая реакция, б – экзотермическая реакция)

Уравнения Аррениуса были выведены для простейших реакций, однако и для большинства сложных реакций A_0 и E_a – подчиняются его закону. Предэкспоненциальный множитель и энергия активации для сложных реакций иногда не имеют смысла. A_0 и E_a могут меняться в широких интервалах, а E_a активации может принимать и отрицательные значения. Так, например: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$, $O_2 + O \rightarrow O_3$. Эти реакции протекают в несколько стадий, и одной из стадий может соответствовать отрицательное значение E_a .



В каких случаях энергия активации может быть отрицательной? Реагирующая молекула при любой температуре обладает определенным запасом внутренней энергий (колебательной, вращательной). Если молекула распадается на частицы, то они тоже обладают определенным запасом внутренней энергии. Если эти величины равны, то равны и их энергии активации и общая $E_a = 0$, а если запас распавшихся молекул меньше запаса внутренней энергии исходных частиц, то суммарная $E_a < 0$. Это наблюдается в реакциях, протекающих при очень высоких или при очень низких температурах (переохлажденных реакциях) и при наложении побочных процессов.

Методы определения энергии активации

Наиболее распространенными являются графический и расчетный методы определения энергии активации E_a .

1. Графический метод основан на использовании уравнения Аррениуса в интегральном виде $\ln K = -\frac{E}{RT} + \ln A_0$, которое можно графически представить следующим образом:

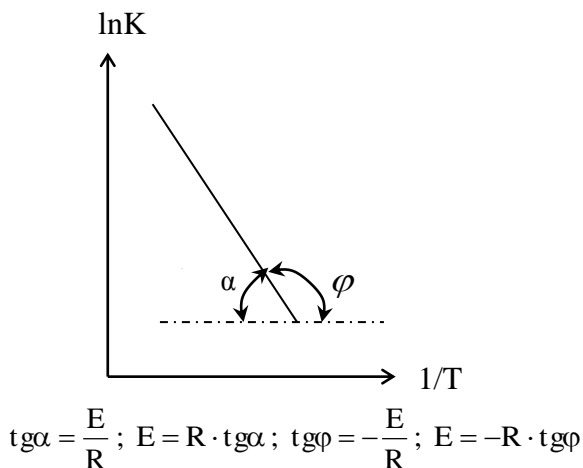


Рис. 3. Определение энергии активации по уравнению Аррениуса



Для определения энергии активации графическим методом предварительно строят зависимость концентрации продукта реакции от температуры и она должна быть следующей (рис. 4):

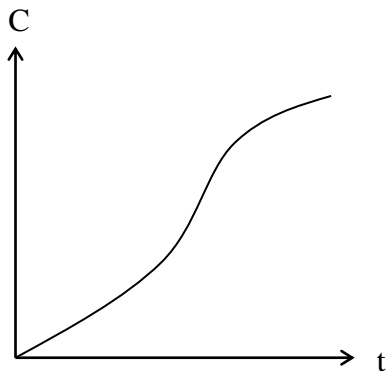


Рис. 4. Кинетическая кривая образования продукта реакции

Нелинейность зависимости $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ указывает на сложность процесса и его механизма.

2. Расчетный метод основан на использовании уравнения Аррениуса в интегральной форме:

$K_1 = A_0 \cdot e^{-E_a/RT_1}$, K_1 – константа скорости реакции при температуре T_1 ;

$K_2 = A_0 \cdot e^{-E_a/RT_2}$, K_2 – константа скорости реакции при температуре T_2 .

Прологарифмируем эти выражения и, разделив их друг на друга (второе на первое), получим формулу для расчета E_a :

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{2,3RT_2T_1} \quad (14)$$

или



$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1},$$

где $T_2 > T_1$. Зная K_1 и K_2 при T_1 и T_2 можно найти E_a из уравнения (14). Помимо этих двух методов существует ряд эмпирических и полуэмпирических методов определения E_a .

Метод Поляни – Эванса – Семенова основан на применении уравнения (15):

$$E_a = a\Delta H + b, \quad (15)$$

где a, b – определенные коэффициенты.

Метод Сато использует зависимость E_a от соотношения энергий разрыва связей и энергией образования новых связей:

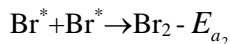
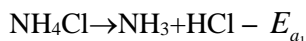
$$E_a = \sum D_i - d \sum D_j,$$

где D_i – энергия разрыва связей;

D_j – энергия образования связей;

d – параметр, зависящий от типа реакции.

В общем случае, чем меньше E_a , тем больше скорость реакций. В зависимости от природы частиц можно предположить значения энергий активаций реакций с их участием, например, энергии активации следующих реакции:



Для них $E_{a_2} < E_{a_3} < E_{a_1}$, так как радикалы являются более активными частицами и обладают большим запасом энергии, поэтому реакции с их участием имеют минимальный барьер потенциальной энергии соответствующей энергии активации, и



такие реакции протекают очень быстро. Распад нейтральной молекулы NH_4Cl требует повышенной энергии активации для разрыва связей, поэтому энергия активации таких реакций будет наибольшая (высокий потенциальный барьер).

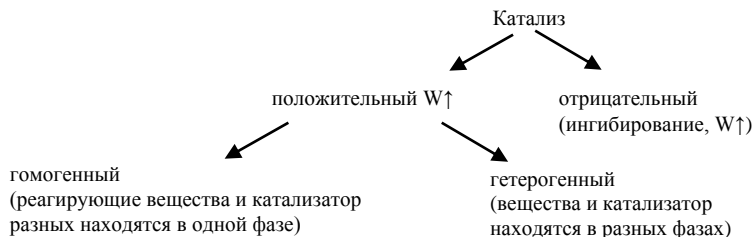
Величина энергии активации зависит от энергетического состояния молекул, вступающих в химическую реакцию. Для реакций между валентно-насыщенными молекулами процесс активации очень часто заключается в коммутировании энергии на одной из связей в молекуле, приводящей к разрыву связи. Для таких реакций энергия активации близка к энергии разрыва связи. В реакциях с участием радикалов энергия активации будет незначительной, вследствие того, что они имеют неспаренные электроны и поэтому внутренняя энергия их значительно выше, чем у валентно-насыщенных молекул. Поэтому для вступления радикалов в реакцию не требуется дополнительной активации. Реакции между радикалами и валентно-насыщенными молекулами характеризуются промежуточной (по величине) энергией активации.



КАТАЛИЗ

Катализ как явление впервые было открыто в 1836 году Берцелиусом. Катализ является одним из важных разделов физической химии и играет большую роль в технологии получения различных веществ и материалов. Катализ – химический процесс, связанный с изменением скорости процесса под воздействием веществ, которые могут вступать в химические реакции с исходными веществами, образуя промежуточные соединения, но в конце реакции оставаться неизменными. Эти вещества называются катализаторами.

В современной химии – самым распространенным явлением является катализ. Катализ делится на положительный и отрицательный. Если в присутствии катализатора скорость реакции растет, то имеет место положительный, а если, наоборот, уменьшается, то отрицательный. Катализ подразделяется на гомогенный и гетерогенный, схематически это можно представить следующим образом:



Общие свойства катализатора

1. Катализатор может изменять скорость процесса, который термодинамически возможен в данных условиях, т.е. его $\Delta G < 0$.

2. Катализатор влияет на константу скорости, но не влияет на константу равновесия, т.к. $\Delta G^0_{\text{станд}}$ как в отсутствии, так и в присутствии катализатора не меняется, и определяется по известному уравнению: $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$ (K_a – константа равновесия, выраженная через активности реагентов и продуктов реакции). Следовательно, K_a не изменяется и определяется отношением констант скоростей прямой и обратной реакций:



$$K = \frac{K_1}{K_2},$$

т.е. катализатор одинаково ускоряет обе эти реакции.

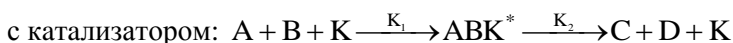
3. Концентрация катализатора всегда мала, по сравнению с концентрациями исходных веществ. Например, для реакции:



4. Катализатор в ходе процесса может меняться физически, а химически остается постоянным.

5. Как в гомогенном, так и в гетерогенном катализе действие катализатора связано с образованием промежуточного активного комплекса с исходными веществами. Этот процесс может осуществляться по следующим механизмам: слитный и раздельный.

а) Слитный механизм:



б) Раздельный механизм:



где K – катализатор.

Обе схемы отражают общую и характерную особенность каталитических реакций – их цикличность, т.е. молекула катализатора или активный центр может многократно вступать в химическое взаимодействие с молекулами реагентов. Кроме этих особенностей существуют специфические характеристики, которые будут рассмотрены в разделе по гетерогенному катализу.

Гомогенный катализ

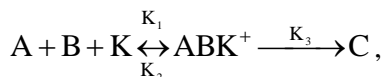
Гомогенный катализ является менее распространенным, чем гетерогенный.

Рассмотрим гомогенную каталитическую реакцию





а) Слитный механизм: $A + B \rightarrow C$, с катализатором:



где K_1, K_2, K_3 – константы скоростей соответствующих реакций.

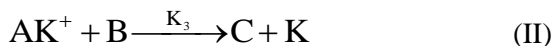
Общая скорость реакции определяется по уравнению: $W_{\text{общ}} = K_3 [ABK^*]$. Концентрацию промежуточного активного комплекса находим из равновесной стадии реакции. При равновесии $\bar{W} = \bar{W}$, т.е. $K_1 [A][B][K] = K_2 [ABK^*]$. Отсюда $[ABK^*] = \frac{K_1}{K_2} [A][B][K]$. Подставим значение $[ABK^*]$ в уравнение общей скорости и получим

$$W = \frac{K_3 K_1}{K_2} [A][B][K]$$

или

$$W_{\text{общ}} = K' [A][B][K], \text{ где } K' = \frac{K_3 K_1}{K_2}$$

б) Раздельный механизм этой реакции:



Общая скорость определяется по уравнению:

$$W = K_3 [B][AK^*];$$



Найдем $[AK^*]$ в состоянии равновесия (I):

$$\bar{W} = \bar{W}; \quad \bar{W} = K_1[A][K];$$

$$\bar{W} = K_2[AK^*] \text{ или } K_1[A][K] = K_2[AK^*]$$

в состоянии равновесия:

$$[AK^*] = \frac{K_1[A][K]}{K_2},$$

тогда

$$W = K_3 K_1 [A][B][K] = K' [A][B][K] \quad (2)$$

Как видно из уравнений (1) и (2), скорость гомогенной каталитической реакции при любом механизме реакции зависит как от концентрации реагирующих веществ, так и от концентрации катализатора.

Чем определяется действие катализатора?

Так как катализатор в конце реакции остается в неизменном состоянии, но участвует в промежуточных стадиях, то энергетический профиль этой реакции представляет собой более сложный вид, чем в обычных гомогенных реакциях (особенно в гетерогенном катализе) (рис. 1).

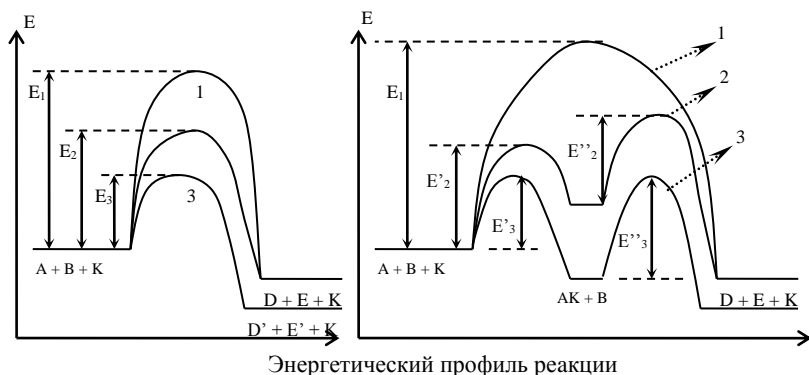


Рис. 1. Влияние катализатора на энергию активации реакции $A+B \rightarrow D+E$:
а — слитный механизм; б — раздельный механизм;

1 — без катализатора; 2 — с катализатором, другое направление реакции

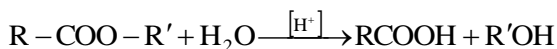


Из рисунка 1 видно, что $E_{a.kat} < E_a$, т.е. действие катализатора в гомогенной каталитической реакции связано с уменьшением энергии активации, иначе говоря, катализатор дает возможность осуществления реакции по энергетически более выгодному пути, термодинамически возможному в данных условиях.

Примером гомогенной каталитической реакции является кислотно-основной катализ, ферментативный катализ.

Кислотно-основной катализ

В кислотно-основном катализе катализаторами являются либо H^+ либо OH^- ионы. Например, омыление сложных эфиров:



Общая скорость равна: $W_{общ} = K_{эф} c_{H_2O} c_{H^+} \approx K' c_{H^+}$

На практике определяют константу скорости омыления сложного эфира в присутствии $[H^+]$ или $[OH^-]$ ионов, при этом константа скорости в присутствии катализатора больше, чем без катализатора (в водном растворе). Это частный случай кислотно-основного катализа. В общем случае необходимо учитывать концентрацию всех реагирующих веществ, их природу, температуру и т.д.

Другой пример – это ферментативный катализ, где катализаторами являются белки определенного состава (ферменты), которые каталитически регулируют процессы жизнедеятельности в живой природе – это очень сложные химические процессы.

Надо отметить гениальность самой природы, которую можно представить как целый завод по изготовлению катализаторов (ферментов), строение и действие которых до сегодняшнего времени остаются практически загадкой. Так, например, ферменты-катализаторы работают строго в интервале температур человеческого тела 36-37 °С, а при больших или меньших температурах они погибают. Все искусственные ферменты на 2-4 порядка хуже, чем природные. Практически все процессы жизнедеятельности протекают с участием каталитически активных ферментов.

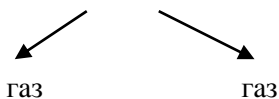


Гетерогенный катализ

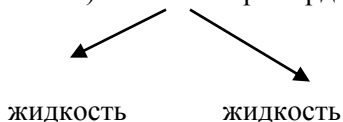
Наиболее распространенным видом катализа является гетерогенный. Это и синтез NH_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , и реакции с участием нефти и нефтепродуктов, гидрирование непредельных углеводов и т.д.

Специфика гетерогенного катализа связана с тем, что данные реакции протекают на поверхности твердой фазы, т.е. на границе раздела фаз. Существуют в основном два вида гетерогенного катализа:

а) Катализатор твердый



б) Катализатор твердый



Для гетерогенных каталитических реакций важной особенностью является то, что они протекают на поверхности катализатора. Как и в случае гомогенных каталитических реакций в гетерогенном катализе происходит образование промежуточного активного комплекса реагирующих веществ с поверхностью катализатора. Еще в 1886 году Д.И. Менделеев указал на определенные особенности гетерогенных реакций:

а) частицы у поверхности твердой фазы энергетически отличаются от частиц в объеме;

б) при адсорбции частиц на поверхности выделяется тепло, которое, вероятно, идет на активацию молекул;

в) скорость реакции у поверхности больше, чем в объеме.

Позднее эти идеи были развиты Сабатье, Зелинским, Ленгмюром, Тейлором, Баландиным, Кобозевым, Сокольским.

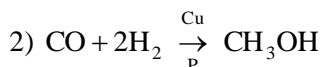
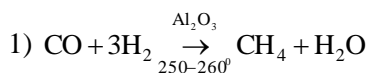
Их основные идеи следующие:

1. Катализатор должен обладать определенным сродством к реагирующим веществам: физически, либо химически. Например, Pt, Os, Ir, Pd являются катализаторами для гидрирования и дегидрирования, т.к. ионы водорода, обладая химическим сродством к этим металлам, адсорбируются на их поверхностях, образуя с ними лабильные соединения.

2. Промежуточный комплекс должен быть лабильным (неустойчивым), чтобы катализатор можно было легко возвращать в исходное состояние.



3. Важным свойством в гомогенном и гетерогенном катализе является специфичность или селективность действия катализатора. Оствальд говорил: "Катализатор должен подходить к реагирующим веществам как ключ к замку". Это значит, что каждый катализатор может вызвать только один из термодинамически возможных путей реакции: например, при реакции между CO и H₂ в зависимости от вида катализатора образуются разные продукты:



В катализе используют следующие основные понятия, которые необходимо знать для понимания особенностей катализатора.

Каталитические яды – это вещества, которые полностью или частично уничтожают каталитические свойства катализатора.

Это могут быть SH⁻, CN⁻, S, P, As, Se и т.д. Даже следовые количества этих веществ могут полностью вывести из строя катализатор.

Промоторы – вещества, добавление которых вызывает лучшее действие катализатора, при этом увеличивается скорость процесса.

Катализаторы на носителях – это катализаторы, нанесенные тонким слоем (например, Fe, Cu) на пористую поверхность таких веществ как: силикагель, асбест, уголь и т.д.

Активность катализатора – это величина, которая показывает, на сколько увеличилась скорость реакции в присутствии катализатора. Надо отметить, что в гомогенном и гетерогенном катализе она оценивается по-разному.

Мерой активности катализатора для гомогенных реакций является число оборотов катализатора **n_к**. Число циклов, совершающихся в единицу времени на одном активном центре, называется числом оборотов катализатора.

Число оборотов катализатора равно отношению скорости реакции на молярную концентрацию катализатора:



$$n_K = \frac{W}{c_K}$$

Для гетерогенного катализа число оборотов определить практически невозможно, поэтому их активность характеризуется отношением скорости к единице поверхности катализатора (S).

Для гетерогенного катализа сравнивать каталитическую активность разных катализаторов не корректно и чаще всего для этих целей используют отношение $\frac{K_{kat}}{K}$ (для однотипных реакций), где K_{kat} , K – константы скоростей катализируемой и не катализируемой (в отсутствие катализатора) реакций.

Пусть идет реакция $A + B \rightarrow C$. Чтобы определить на сколько увеличилась скорость в присутствии катализатора запишем:

$$\frac{K_{kat}}{K} = \frac{A_{0,kat} e^{-\frac{E_{kat}}{RT}}}{A_0 e^{-\frac{E}{RT}}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}},$$

где $A_{0,kat}$, A_0 – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для реакции в присутствии и в отсутствие катализатора соответственно.

$$\text{Условно считают } A_0 \approx A_{0,kat}; \text{ тогда } \frac{K_{kat}}{K} = f(\Delta E),$$

где $\Delta E = E - E_{kat}$.

Рассмотрим таблицу:

Реакция	E_a	Катализатор	$E_{a\text{ kat}}$	ΔE
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	251	Pt	60	191
$2NH_3 \rightleftharpoons 3H_2 + N_2$	326	W	163	163
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	184	Pt	51	133

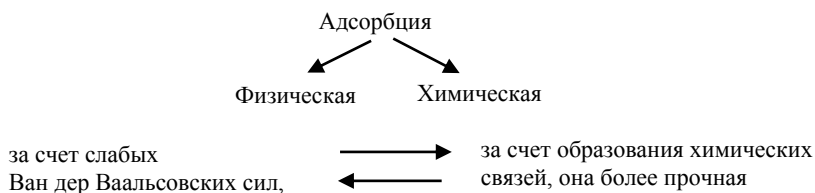
Как видно из таблицы, ускорение реакций идет в сторону уменьшения E_a и увеличения ΔE , как и в гомогенных каталитических реакциях, но при этом имеется отличие, которое рассмотрим ниже.



Любая реакция на границе раздела фаз состоит из следующих стадий: диффузия, адсорбция, химическая реакция, десорбция и отвод продуктов реакции.

Каждая из этих стадий может быть лимитирующей и от этого зависит общая скорость каталитической реакции. Из всех этих стадий самой важной является адсорбция.

Адсорбция – это самопроизвольное концентрирование частиц у поверхности твердой фазы. По своей природе адсорбция может быть двух видов:



Физическая и химическая адсорбция тесно связаны между собой, и при определенных условиях (температура, давление) могут переходить друг в друга.

Рассмотренные выше стадии гетерогенной химической реакции отражают энергетический ход любой гетерогенной каталитической реакции (см. рис. 2).

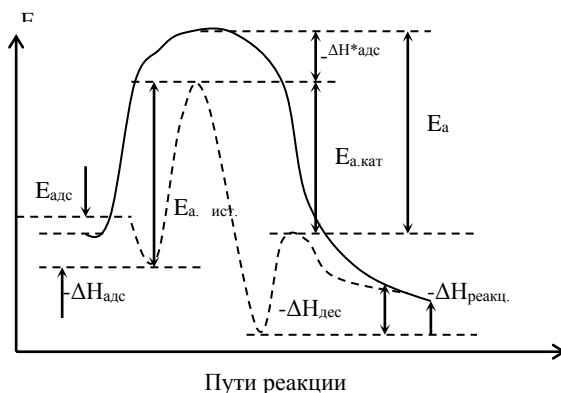


Рис. 2. Возможные пути гомогенной каталитической реакции (сплошные кривые) и гетерогенные каталитические реакции (пунктирные кривые)



Из графика следует, что $E_a = E_{a.kat} + \Delta H_{ads}^*$ или $E_a - E_{a.kat} = \Delta H_{ads}^* = \Delta E$.

Тогда $\frac{K_{kat}}{K} = e^{\Delta E/RT} = e^{\Delta H_{ads}^*/RT}$, т.е. действие катализатора в гетерогенной каталитической реакции связано с экзотермическим процессом адсорбции промежуточного активного комплекса, который образуют реагирующие вещества с активным центром катализатора.

Кроме того, из рисунка видно, что истинная энергия активации реагирующих веществ определяется суммой:

$$E_{ист} = E_{a.kat} + \Delta H_{ads}$$

Общим действием катализатора как в гомогенном, так и в гетерогенном катализе является уменьшение энергии активации, а отличительной особенностью гетерогенного катализа – наличие экзотермического процесса адсорбции промежуточного активного комплекса на поверхности катализатора.



КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА. АДСОРБЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ЛЕНГМЮРА

Гетерогенные каталитические реакции относятся к сложным реакциям, но так как они идут на поверхности катализатора, то все закономерности гетерогенных некаталитических реакций являются характерными для них.

Рассмотрим случай, когда катализатор – твердое вещество, реагирующие вещества-газы, а продукты реакции не тормозят скорость каталитической реакции. Тогда для такой реакции запишем скорость реакции:

$$W = \frac{dx}{dt} \frac{1}{S}, \quad (1)$$

где S – поверхность катализатора.

Согласно основному постулату химической кинетики скорость гетерогенной химической реакции прямо пропорциональна поверхностной концентрации реагирующих веществ на единицу поверхности, а поверхностная концентрация прямо пропорциональна площади занятой поверхности – σ , т.е.:

$$W = K' \sigma, \quad (2)$$

где K' – константа скорости. Приравнявая уравнения (1) и (2) получим:

$$\frac{dx}{dt} \frac{1}{S} = K' \sigma \text{ или } \frac{dx}{dt} = SK' \sigma = K \sigma,$$

где $K = S \cdot K'$ – константа скорости, которая объединяет две постоянные величины. Таким образом, получаем:

$$\frac{dx}{dt} = K \sigma \quad (3) \text{ – уравнение скорости гетерогенной каталитической реакции в газовой фазе.}$$



Из этого следует, что скорость прямо пропорциональна поверхности, занимаемой реагирующими веществами. Занятую поверхность можно найти различными методами, но наиболее удобно ее определение из уравнения адсорбции Ленгмюра.

Общая теория Ленгмюра

Основные положения этой теории следующие:

- 1) на поверхности катализатора может быть только ограниченное число активных центров;
- 2) на каждом активном центре адсорбируется только одна молекула или частица;
- 3) поверхность катализатора однородна и центры энергетически одинаковы;
- 4) адсорбированные молекулы не влияют друг на друга;
- 5) адсорбированные и десорбированные молекулы находятся в динамическом равновесии друг с другом.

Скорость адсорбции $W_1 = K_1 P(1 - \sigma)$, где $(1 - \sigma)$ – свободная поверхность (незанятая), а P – давление газа в системе.

Скорость десорбции $W_2 = K_2 \sigma$. В состоянии равновесия $W_1 = W_2$, $K_1 P(1 - \sigma) = K_2 \sigma$, и тогда

$$\sigma = \frac{K_1 P}{K_2 + K_1 P} \quad (4)$$

И числитель, и знаменатель уравнения (4) делим на K_2 , отношение $\frac{K_1}{K_2} = B$ (4). Подставим это значение в уравнение (4) и

получим: $\sigma = \frac{BP}{1 + BP}$ (5) – уравнение изотермы Ленгмюра, где B – адсорбционный коэффициент.

С другой стороны $\frac{K_1}{K_2} = K$, где K – константа равновесия,

которую можно найти из следующего известного уравнения: $\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T \Delta S$.



Рассмотрим некоторые пограничные условия для уравнения (5):

1. Пусть $\sigma \ll 1$ и $B \ll 1$ при малых P и адсорбции, тогда уравнение (5) примет вид: $\sigma = BP$ (6) – уравнение линейной адсорбции.

2. Если $\sigma \gg 1$ и $B \gg 1$, то уравнение (5) будет иметь вид:

$\sigma = 1$ (7) – асимптота уравнения Ленгмюра.

Найдем формулу для расчета константы скорости. В уравнение $\frac{dx}{dt} = K\sigma$ (3) подставим значение σ для случаев а) и б):

а) в случае, когда малая адсорбция:

$$\frac{dx}{dt} = KPB = KB = K^* / = K^* P \quad (8) \text{ (уравнение I порядка)}$$

Выразим P через формулу для идеального газа:

$$PV = \Delta n RT ,$$

$$\Delta n = n_0 - n_x , \quad P = \frac{n_0 - n_x}{V} \cdot RT \quad (9)$$

Отсюда $\frac{dx}{dt} = \frac{n_0 - n_x}{V} \cdot RT \cdot K^*$, разделяем переменные

$\frac{dx}{n_0 - n_x} = \frac{RT}{V} \cdot K^* dt$, после интегрирования получаем:

$$-\ln\left(\frac{n_0}{n_0 - n_x}\right) = \frac{RT}{V} \cdot K^* \cdot t + C$$

$$\text{или при } c = 0 \quad K^* = \frac{1}{t} \frac{V}{RT} \ln \frac{n_0}{n_0 - n_x} \quad (10)$$

Уравнение (10) позволяет рассчитать кажущуюся константу скорости реакции.



б) большая адсорбция при больших давлениях:

$$\sigma = 1 \text{ и } \frac{dx}{dt} = K \text{ или } \frac{dx}{dt} = KP^0, \quad (11)$$

т.е. это реакция нулевого порядка, а при средних значениях давления может иметь дробный порядок. Порядок реакции может меняться от 0 до 1 в пределах одной гетерогенной каталитической реакции, протекающей в газовой фазе.

Используя зависимость $\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$, можно найти E_a^* – кажущую или опытную энергию активацию. Из соотношения: $E_a^* = E_a^{\text{ист}} - \Delta H_{\text{алс}}$ видно, как связаны между собой истинная и опытная энергии активации.

Экспериментально определить ΔH невозможно и поэтому практически установить истинное значение энергии активации ($E_a^{\text{ист}}$) гетерогенной каталитической реакции затруднительно.

Теории гетерогенного катализа

Первой теорией гетерогенного катализа была теория Тейлора.

Рассмотрим основные положения теории активных центров Тейлора.

Тейлором впервые рассматривалась природа поверхности катализатора и было введено понятие о наименее валентно-насыщенных и наиболее валентно-насыщенных атомах на поверхности твердой фазы (катализатора). Тейлором было сделано предположение, что наибольшей каталитической активностью обладают наименее валентно-насыщенные атомы. На основании этой теории впервые объяснили действие промоторов и отравление катализаторов, но она не раскрыла причин селективности катализаторов.

В дальнейшем теория Тейлора была развита другими исследователями и сделана попытка объяснить природу активных центров катализатора и их места локализации:



- 1) активные центры локализованы на изломах кристаллической поверхности;
- 2) теплота адсорбции на ребрах, изломах и т.д. больше, чем на остальной поверхности;
- 3) энергия активации на вышеуказанных участках меньше.

Мультиплетная теория катализа А.А. Баландина

Наибольшее распространение получила мультиплетная теория. Основное положение этой теории заключается в том, что должно быть обязательно структурное и энергетическое соответствие между катализатором и реагирующими частицами. К моменту создания этой теории были известны некоторые количественные и качественные характеристики гетерогенного катализа, в частности:

- 1) скорость реакции увеличивается за счет уменьшения E_a ;
- 2) реакция идет в моноадсорбционном слое;
- 3) адсорбированные молекулы (полярные) ориентированы определенным образом на поверхности;
- 4) катализ связан только с химической адсорбцией (хемосорбция).

Эти факты не давали ответа на вопрос о природе адсорбционных центров, о причинах селективности. Попытку объяснить вышеуказанные явления сделал А.А. Баландин. Основная идея теории Баландина – это представление о том, что катализ явление химическое и отсюда следует:

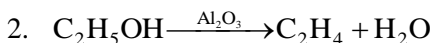
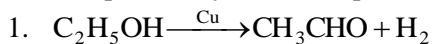
- 1) атомы взаимодействуют на расстоянии длины связи и поэтому в каталитической реакции должна участвовать не молекула в целом, а отдельные атомы или группы атомов;
- 2) в реагирующей молекуле есть группа атомов, в которых при взаимодействии происходит перераспределение химических связей;
- 3) притяжение и адсорбция крупных молекул должна осуществляться не одним атомом, а группой атомов – мультиплетом.

Мультиплетная теория ставит в прямое соответствие геометрическое строение активного центра и реагирующей молекулы (принцип геометрического соответствия).

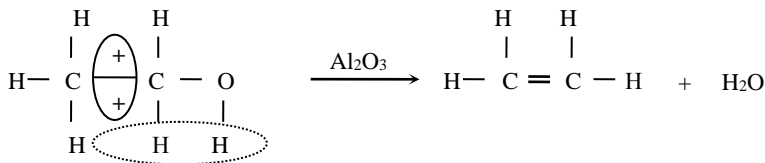
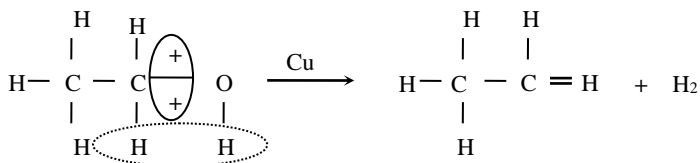


Число адсорбционных центров в мультиплете может быть равным 2, 3, 4, 6 и соответственно бывают механизмы дуплетный, триплетный, квадруплетный, секстетный и т.д., общими словами, мультиплетный.

Рассмотрим следующие гетерогенные каталитические реакции:



Представим эти реакции в структурном виде:

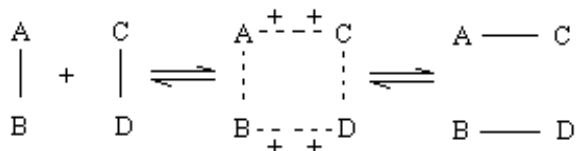


— размер мультиплета на поверхности катализатора

В зависимости от геометрического строения активного центра применяемого катализатора, могут быть получены разные продукты реакции. Так, например, в рассматриваемом случае размеры мультиплета на поверхности меди соответствуют расстоянию между атомами углерода и кислорода и, двумя атомами водорода СН- и ОН-групп (мультиплеты обозначены крестиками), поэтому разрыв идет по вышеуказанному механизму. На поверхности Al_2O_3 размеры мультиплета соответствуют расстоянию между двумя атомами углерода и атомом кислорода ОН – группы, и атомом водорода СН – группы и этим объясняется образование этилена на поверхности катализатора-оксида алюминия.



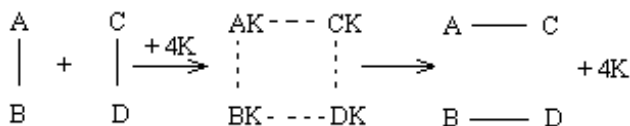
Схематически это можно представить так:



В этом случае при взаимодействии молекул АВ и CD в присутствии катализатора образуются АС и BD молекулы. Адсорбция идет на четырех центрах (крестики) мультиплета, и разрываются старые, образуются новые связи (пунктиры). В данном случае механизм хемосорбции квадруплетный.

Второй важный принцип теории Баландина – это энергетический принцип, т.е. энергетическое соответствие между катализатором и реагентом. Рассмотрим реакцию $\text{AB} + \text{CD} \xrightarrow{\text{K}} \text{AC} + \text{BD}$ в присутствии катализатора К.

Запишем эту реакцию, состоящую из двух стадий:



В первой стадии (образование мультиплетного комплекса) необходимо разорвать химические связи в молекулах АВ и CD, что требует затраты энергии $Q_{\text{AB}} + Q_{\text{CD}}$, равной сумме теплот образования этих соединений из элементов. Атомы А, В, С и Д хемосорбируются катализатором К и образуется мультиплетный комплекс, что сопровождается выделением тепла: $q_{\text{AK}} + q_{\text{BK}} + q_{\text{CK}} + q_{\text{DK}} = \sum q$.

Следовательно суммарный тепловой эффект образования мультиплетного комплекса Q_1 равен: $Q_1 = -Q_{\text{AB}} - Q_{\text{CD}} + \sum q$ (12).

Для разложения мультиплетного комплекса (вторая стадия) необходимо разорвать хемосорбционные связи с катализатором всех входящих в него атомов, что требует затраты энергии, равной $q_{\text{AK}} + q_{\text{BK}} + q_{\text{CK}} + q_{\text{DK}} = \sum q$.



Образовавшиеся свободные атомы, реагируя между собой, дают конечный продукт реакции, что сопровождается выделением энергии $Q_{AC} + Q_{BD}$, равной теплоте образования этих продуктов из элементов. Таким образом, теплота разложения мультиплетного комплекса Q_2 может быть найдена по формуле:

$$Q_2 = Q_{AC} + Q_{BD} - \sum q \quad (13)$$

Как видно из уравнений (12) и (13), тепловой эффект обеих стадий процесса зависит от энергии связи участвующих в нем атомов с поверхностью катализатора $\sum q$, называемой адсорбционным потенциалом катализатора.

Скорость суммарной реакции определяется той ее стадией, которая требует преодоления большого энергетического барьера. Оптимальные условия создаются при $Q_1 = Q_2$ т.е.

$$-Q_{AB} - Q_{CD} + \sum q_{\text{кол}} = Q_{AC} + Q_{BD} - \sum q_{\text{кол}}, \quad (14)$$

откуда $\sum q_{\text{опт}} = \frac{Q_{AC} + Q_{BD} + Q_{AB} + Q_{CD}}{2}$ т.е. оптимальная теп-

лота адсорбции всех атомов, участвующих в реакции, равна одной второй разности между суммами теплот образований разрывающихся связей в молекулах исходных веществ и образующихся в молекулах продуктов реакции. Подставляем значение $\sum q_{\text{опт}}$ в уравнение (14):

$$Q_{1,\text{опт}} = Q_{2,\text{опт}} = \frac{Q_{AC} + Q_{BD} - Q_{AB} - Q_{CD}}{2} = \frac{Q}{2},$$

где $Q = Q_{AD} + Q_{CB} - Q_{AB} - Q_{CD}$ -тепловой эффект суммарной реакции. Только при таком соотношении можно ожидать максимального каталитического действия применяемого катализатора.

Таким образом, мультиплетная теория объясняет селективность катализатора, промоторов и ядов, но не объясняет протека-



ние простых окислительно-восстановительных каталитических реакций.

Теория активных ансамблей Кобозева

В 1939 году Н.И. Кобозев предложил теорию активных ансамблей для катализаторов на носителях. Н.И. Кобозев рассматривал активный центр как некоторое аморфное до кристаллическое образование из n атомов – ансамблей, закрепленное на поверхности адсорбционными силами. Введем понятие о степени заполнения катализатора (α):

α = количество нанесенного катализатора,
количество катализатора для мономерного слоя.

Было установлено, что общая активность (A) и удельная активность (a) катализатора зависят от α следующим образом:

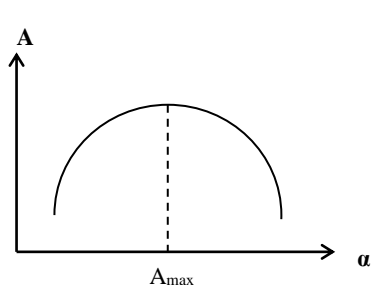


Рис. 1. Зависимость общей активности от степени заполнения катализатора

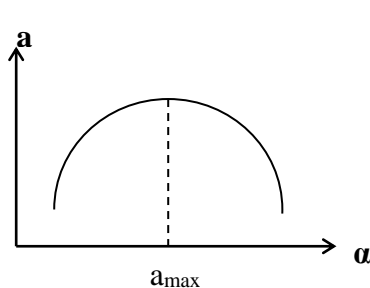


Рис. 2. Зависимость удельной активности от степени заполнения катализатора

Основные положения теории Н.И. Кобозева

1. Активный центр катализатора представляет собой ассоциат аморфных атомов типа M_n (где $n = 1, 2, 3, \dots$) называемый активным ансамблем.
2. Поверхность инертного носителя имеет блочную структуру, состоящую из замкнутых ячеек (области миграции), ко-



торая отделены между собой геометрическими и энергетическими барьерами, непроходимыми при данной температуре для находящихся там атомов.

3. Распределение «ансамблей» при небольших заполнениях подчиняется закону случайных распределений.

4. Для каждой реакции определенные n-атомные – ансамбли, являются более активными, чем другие ансамбли.

5. Число атомов в ансамбле зависит от механизма процесса, от типа превращаемой связи. Например, для процессов гидрирования-двухатомный ансамбль, для синтеза аммиака – трехатомный и т.д.

6. Активные ансамбли не зависят друг от друга, свободного общения между атомами нет, они заключены в границы. Всякий катализатор на носителе достигает максимальной удельной активности, когда на поверхности образуется наибольшее количество активных ансамблей нужного строения.

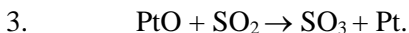
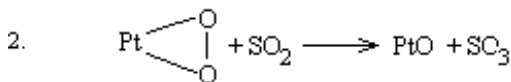
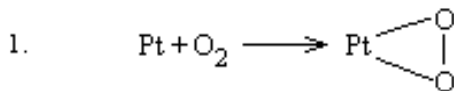
На основе теории Кобозева можно найти число атомов (n) и площадь области миграции (p):

$$n = \frac{\alpha_{\max} A}{\alpha_{\max} A - \alpha_{\max} a}, \quad p = \frac{1}{\alpha_{\max} A - \alpha_{\max} a};$$

$\alpha_{\max} A, \alpha_{\max} a$ находят из графиков зависимостей $a = f(\alpha)$ и $A = f(\alpha)$.

7. Состав активного центра определяется не геометрией катализируемой молекулы, а числом и типом разрываемых связей.

Пример: окисление SO_2 в SO_3 на Pt катализаторе идет по схеме в три стадии:



В этой схеме O_2 взаимодействует с 1 атомом Pt, следовательно активный ансамбль одноатомный ($n = 1$).

Электронные представления в гетерогенном катализе

Теория активных ансамблей Кобозева хорошо работает в области катализаторов на носителях. Современная теория гетерогенного катализа базируется в основном на электронных представлениях.

Л.В. Писаржевский первым заметил связь между электронными свойствами катализатора и его каталитической активностью. Каталитическая активность связана с электронными переходами в незавершенных d-оболочках, которые и определяют их химические и физические свойства.

На металлической поверхности часть d-электронов может переходить в зону проводимости, т.е. свободно перемещаться; например у Pd электронная конфигурация $4d^{10}$ и возможен обмен $5s^0 \rightarrow 4d^9s^1$. Эти неспаренные электроны и могут быть каталитически активными центрами. Энергия необходимая для перехода электронов с d на s составляет $E_a = 77,5$ кДж/моль. Этой величине практически соответствует и энергии активации многих каталитических процессов.

Таким образом, образование промежуточного активного комплекса связано с наличием не спаренных электронов, чем их больше, тем больше и каталитическая активность. Согласно современным электронным представлениям:

1) центры адсорбции блуждают по поверхности катализатора, и только акт адсорбции закрепляет их на поверхности катализатора;

2) адсорбированная частица к участию в образовании связи может привлекать либо свободные электроны, либо дырку, или сама выполнять эти функции;

3) каталитическая активность зависит от природы металла, от типа самой химической адсорбции. В зависимости от этого реагирующая молекула может выполнять разную роль в процессе образования промежуточного активного комплекса: образовывать π - или σ -связи, предоставляя либо свободные орбитали, либо неподеленные пары электронов.



Различные формы хемосорбции могут превращаться друг в друга в зависимости от локализации и делокализации электронов. Таким образом, электроны кристаллической решетки оказываются непосредственными участниками химических процессов, протекающих на поверхности кристалла. Для более корректного объяснения явления гетерогенного катализа необходимо привлекать квантовую теорию химической связи.



ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Формальная кинетика. Скорость химических реакций, влияние различных факторов на скорость реакций

1. Укажите, при каких условиях константа скорости химической реакции $A + B \rightarrow C$ равна скорости реакции, т.е. $W = K$:

- 1) в элементарных химических реакциях;
- 2) когда реагирующие компоненты находятся в газовой фазе;
- 3) когда концентрации реагирующих компонентов равны единице, т.е. $C_A = C_B = 1$;
- 4) когда реакция идет на границе раздела фаз;
- 5) константа скорости не может быть равна скорости реакции.

2. Укажите, каков физический смысл константы скорости химической реакции:

- 1) константа скорости равна скорости химической реакции, если она протекает в газовой фазе;
- 2) константа скорости равна скорости химической реакции, если концентрации реагирующих веществ равны единице;
- 3) константа скорости равна скорости реакции, если она протекает на границе раздела фаз;
- 4) константа скорости вообще не имеет физического смысла;
- 5) константа скорости равна скорости для элементарных, одностадийных химических реакций.

3. Укажите, что такое константа скорости химической реакции:

- 1) константа скорости – это удельная скорость для элементарной, одностадийной реакции;
- 2) константа скорости – это скорость химической реакции, протекающей в газовой фазе;
- 3) константа скорости – это скорость химической реакции, протекающей на границе раздела фаз;
- 4) константа скорости – это скорость химической реакции, когда концентрации реагирующих веществ равны единице, т.е. $C_A = C_B = 1$ и $W = K$ для реакции $A + B \rightarrow C$;
- 5) константа скорости – это скорость химической реакции, когда реагирующие вещества ведут себя как молекулы идеальных газов.

4. Укажите, какова размерность константы скорости химической реакции нулевого порядка:

- 1) $\text{конц.} \cdot \text{время}^{-1}$;
- 2) $\text{конц.}^1 \text{ время}^{-1}$;
- 3) время^{-1} ;



- 4) $\text{конц.}^2\text{время}^{-1}$;
- 5) $\text{конц.}^{-2}\text{время}^{-1}$.

5. Укажите, какова размерность константы скорости химической реакции первого порядка:

- 1) $\text{конц.}^{-1}\text{время}^{-1}$;
- 2) $\text{конц.}^1\text{время}^{-1}$;
- 3) время^{-1} ;
- 4) $\text{конц.}^{-2}\text{время}^{-1}$;
- 5) конц.^{-1} .

6. Укажите, какова размерность константы скорости химической реакции второго порядка:

- 1) $\text{конц.}^{-1}\text{время}^{-1}$;
- 2) $\text{конц.}^1\text{время}^{-1}$;
- 3) время^{-1} ;
- 4) $\text{конц.}^{-2}\text{время}^{-1}$;
- 5) $\text{конц.}^{-1}\text{время}^{-2}$.

7. Как определяется скорость химической реакции:

- 1) скорость химической реакции определяется числом молекул, реагирующих в единицу времени и единице объема;
- 2) скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в элементарном химическом акте;
- 3) скорость химической реакции определяется убылью концентрации исходного вещества в элементарном химическом акте;
- 4) скорость химической реакции определяется изменением концентрации исходных и полученных в результате реакции веществ;
- 5) скорость химической реакции определяется произведением концентрации реагирующих веществ.

8. Может ли скорость реакции быть отрицательной величиной? Что означает запись $W = -dC_A/dt$ для реакции $A \rightarrow B$:

- 1) да, скорость может быть отрицательной величиной, и потому запись $W = -dC_A/dt$ верна;
- 2) скорость не может быть отрицательной величиной и поэтому запись $W = -dC_A/dt$ не верна;
- 3) скорость не может быть отрицательной величиной, а запись указывает на то, что скорость реакции определяется по убыли концентрации исходного вещества;
- 4) да, скорость может быть отрицательной величиной, а запись означает, что реакция происходит на поверхности катализатора;
- 5) да, скорость может быть отрицательной величиной, а запись означает, что реакция идет на границе раздела фаз.

9. Как читается основной постулат химической кинетики:

- 1) скорость химической реакции зависит только от концентрации конечных продуктов реакции;



2) скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, возведенных в некоторые целочисленные или дробные степени;

3) скорость реакции прямопропорциональна произведению концентраций всех реагирующих веществ;

4) скорость реакции – это константа скорости, когда реагирующие компоненты ведут себя как молекулы идеальных газов;

5) скорость реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ на единицу поверхности.

10. Может ли порядок реакции быть нулевым, дробным, отрицательным:

1) порядок реакции не может быть дробным и отрицательным, а нулевым может быть;

2) порядок реакции может быть только положительным числом;

3) да, порядок реакции может принимать любые значения;

4) порядок реакции может принимать отрицательные и положительные только целочисленные значения;

5) порядок реакции не может быть равен нулю, а все остальные значения могут быть.

11. Укажите, что называется порядком реакции по веществу и общим кинетическим порядком реакции:

1) порядок реакции по веществу – это его стехиометрический коэффициент в уравнении, а общий кинетический порядок – это их сумма;

2) порядком реакции по данному веществу называют показатель степени при концентрации, входящей в уравнении типа $W = K C_A^{n_1} C_B^{n_2}$, а общий порядок (n) равен их сумме, т.е. $n = n_1 + n_2$;

3) порядок реакции по данному веществу – это число молекул, участвующих в элементарном акте, а их сумма – это общий порядок реакции;

4) порядок реакции по данному веществу – это показатель степени, в которую возведена концентрация в основном кинетическом уравнении, а их произведение – это общий порядок химической реакции;

5) порядок реакции по веществу – его стехиометрический коэффициент в уравнении химической реакции, а их произведение – общий порядок.

12. Что такое молекулярность реакции:

1) молекулярность – это число молекул, участвующих в элементарном акте химической реакции;

2) молекулярность – это сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции;

3) молекулярность – это изменение числа реагирующих молекул в единицу времени, в единице объема;

4) молекулярность – это изменение числа реагирующих молекул в элементарном химическом акте;

5) молекулярность – это формальная величина, которая находится экспериментальным путем.



13. Скорость химической реакции $A + B \rightarrow C$ равна $0,12 \text{ моль/л}\cdot\text{с}^{-1}$, а концентрации A и B соответственно равны: $A = 0,3 \text{ моль/л}$ и $B = 0,2 \text{ моль/л}$. Укажите, чему равна константа скорости этой реакции:

- 1) $5 \cdot 10^{-2} (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$;
- 2) $2,0 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$;
- 3) $4,2 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$;
- 4) $1,6 \cdot 10^{-3} (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$;
- 5) $3,1 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$.

14. Скорость химической реакции $2A \rightarrow B$ равна $0,48 (\text{моль/л})\cdot\text{с}^{-1}$, а концентрация A равна $0,4 \text{ моль/л}$. Укажите, чему равна константа скорости этой реакции:

- 1) $3 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$;
- 2) $1,6 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$;
- 3) $4,8 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$;
- 4) $2,4 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$;
- 5) $4 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$.

15. Что такое механизм химической реакции:

- 1) полное теоретическое описание процесса образования промежуточных веществ;
- 2) совокупность стадий, из которых складывается химическая реакция;
- 3) механизм – это предполагаемый выход продуктов реакции;
- 4) механизм – это подробное описание процессов с учетом радикалов;
- 5) механизм – это способ проведения химического процесса.

16. Скорость химической реакции $A + B \rightarrow C$ равна $0,25 (\text{моль/л})\cdot\text{с}^{-1}$, а концентрации A и B равны $0,5 \text{ моль/л}$. Укажите, чему равна константа скорости химической реакции:

- 1) $0,15 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$;
- 2) $0,75 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$;
- 3) $0,45 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$;
- 4) $1,0 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$;
- 5) $2,5 (\text{моль/л})^{-1} \text{ с}^{-1}$.

17. Может ли скорость химической реакции не зависеть от концентрации реагирующих веществ? Каков порядок такой реакции:

- 1) скорость реакции всегда зависит от концентрации, при этом порядок реакции может принимать любые значения;
- 2) да, может, если химическая реакция идет в газовой фазе, а порядок реакции может быть только положительным числом;
- 3) да, может, если реакция идет в присутствии катализатора, а порядок реакции может принимать отрицательные и положительные значения;
- 4) да, может, если реакция идет как реакция нулевого порядка;
- 5) да, может, если концентрация одного из реагентов превышает другую, а порядок реакции при этом может быть дробным, отрицательным и положительным.



18. Как изменяется скорость реакции нулевого порядка от концентрации исходного вещества:

- 1) скорость реакции нулевого порядка не зависит от концентрации;
- 2) скорость такой реакции растет с увеличением концентрации;
- 3) скорость такой реакции сначала растет, а потом падает с увеличением концентрации;
- 4) скорость такой реакции монотонно падает во времени, с увеличением концентрации;
- 5) скорость такой реакции сначала падает, а затем увеличивается при уменьшении концентрации.

19. От каких факторов зависит величина константы скорости химической реакции:

- 1) только от природы реагирующих веществ;
- 2) от концентрации, давления и температуры;
- 3) от растворителя и природы реагирующих веществ;
- 4) от природы реагирующих веществ, температуры, растворителя и ионной силы раствора;
- 5) от природы реагирующих веществ и температуры.

20. Как связана константа скорости реакции первого порядка с периодом полураспада:

- 1) $K = \frac{3}{2} \frac{C_0}{t_{1/2}}$;
- 2) $K = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$;
- 3) $K = \frac{1}{2} \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$;
- 4) $K = \frac{1}{t_{1/2} C}$;
- 5) $K = \frac{t_{1/2}}{\ln 2}$.

21. Константа скорости реакции равна 0,5 (моль/л)⁻¹·с⁻¹. Укажите порядок реакции:

- 1) $n = 0$;
- 2) $n = 1$;
- 3) $n = 2$;
- 4) $n < 0$;
- 5) по ней нельзя определить n .

22. Чему равен период полураспада для реакции $A \rightarrow B$, если константа скорости ее равна приблизительно 0,14 с⁻¹, а $n = 1$:



- 1) 0,28 с;
- 2) 0,5 с;
- 3) 0,15 с;
- 4) 4,9 с;
- 5) 2,5 с.

23. Константа скорости реакции равна $0,8 \text{ с}^{-1}$. Укажите порядок реакции:

- 1) $n = 0$;
- 2) $n = 1$;
- 3) $n = 3$;
- 4) $n < 0$;
- 5) $n = 2$.

24. Каков порядок реакции, если константа скорости ее составляет $1,6 \cdot 10^{-2} (\text{моль/л})^{-2} \text{с}^{-1}$?

- 1) $n = 0$;
- 2) $n = 2$;
- 3) $n = 1$;
- 4) $n = -2$;
- 5) $n = 3$.

25. $K = 0,3 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Укажите порядок реакции, выразите K в $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$:

- 1) $n = 1$; $5 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$;
- 2) $n = 2$; $0,005 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$;
- 3) $n = 2$; $5 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$;
- 4) $n = 2$; $0,005 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$;
- 5) $n = 1$; $2,5 \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

26. Могут ли порядок реакции и молекулярность быть дробными величинами? Выберите верный ответ:

- 1) ни молекулярность, ни порядок не могут быть дробными;
- 2) молекулярность и порядок могут быть дробными;
- 3) порядок – может, молекулярность – нет;
- 4) молекулярность – может, порядок – нет;
- 5) молекулярность – нет, а порядок может быть отрицательным, дробным числом.

27. Скорость гомогенной химической реакции – это:

- 1) изменение концентрации реагирующих веществ при условии, что исходные концентрации реагирующих веществ равны единице;
- 2) изменение объема реакционной смеси в единицу времени;
- 3) количество вещества реагирующего в единице объема;
- 4) изменение концентрации продуктов реакции в единице объема;
- 5) количества реагирующего или образующегося за счет реакции вещества в единицу времени, в единице объема реакционного пространства.



28. В каких условиях скорость реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени, в единице пространства:

- 1) в случае, если реакция протекает в растворе;
- 2) в случае, если реакция идет при постоянном давлении;
- 3) во всех случаях;
- 4) в случае, если объем системы постоянен;
- 5) в случае, когда реакция идет при постоянной температуре.

29. Как связана истинная скорость реакции взаимодействия водорода с кислородом ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$), выраженная по водороду, со скоростями этой реакции, выраженными по другим компонентам:

- 1) $-\frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{dC_{\text{O}_2}}{2dt} = \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$;
- 2) $-\frac{d_{\text{H}_2}}{2dt} = -\frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{2dt}$;
- 3) $-\frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{2dC_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$;
- 4) $-\frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{dC_{\text{O}_2}}{2dt} = \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$;
- 5) $-\frac{2dC_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt}$.

30. Какие из перечисленных факторов влияют на скорость химической реакции: природа реагирующих веществ, концентрация реагирующих веществ, температура, растворитель, катализатор:

- 1) влияют все перечисленные факторы;
- 2) концентрация, растворитель и температура;
- 3) температура и катализатор;
- 4) природа и концентрация реагирующих веществ, температура, катализатор;
- 5) концентрация, температура и катализатор.

31. Молекулярность химической реакции – это:

- 1) число элементарных актов, из которых состоит сложная реакция;
- 2) число молекул, принимающих участие в элементарном акте химического превращения;
- 3) число молекул, образующихся в ходе элементарного акта химического превращения;
- 4) сумма показателей степеней у концентрации в кинетическом уравнении реакции;
- 5) число активных частиц, образующихся в элементарном акте химического превращения.



32. Совпадают ли по величине и в каких случаях молекулярность реакции и сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

- 1) эти характеристики никогда не совпадают;
- 2) совпадают в случае элементарной одностадийной, гомогенной реакции, когда концентрации реагирующих веществ соизмеримы;
- 3) эти характеристики всегда совпадают;
- 4) полный порядок реакции и сумма стехиометрических коэффициентов совпадают, а молекулярность должна быть иной;
- 5) порядок и молекулярность реакции совпадают, но они не совпадают со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции.

33. Какие реакции называются псевдомономолекулярными:

- 1) мономолекулярные реакции, протекающие при низких давлениях (низких концентрациях), когда кинетически наблюдается второй порядок;
- 2) мономолекулярные реакции, протекающие при высоких давлениях (высоких концентрациях), когда реакция описывается уравнением второго порядка;
- 3) бимолекулярные реакции, протекающие при большом избытке одного из реагирующих веществ, описываются уравнением первого порядка;
- 4) последовательные реакции, в которых замедленная стадия подчиняется уравнению первого порядка;
- 5) каталитические реакции, где в зависимости от давления (концентрации) изменяется порядок реакции.

34. Кинетическая кривая химической реакции – это:

- 1) кривая, выражающая зависимость скорости реакции от температуры;
- 2) кривая, выражающая зависимость скорости реакции от влияющих на нее факторов;
- 3) кривая, выражающая изменение скорости с концентрацией реагирующего вещества;
- 4) кривая, выражающая изменение концентрации какого-либо вещества со временем в ходе химического превращения;
- 5) кривая, выражающая зависимость константы скорости от температуры.

35. Константа скорости гомогенной химической реакции – это:

- 1) скорость реакции, измеренная в момент начала реакции;
- 2) коэффициент пропорциональности в уравнении скорости реакции;
- 3) скорость реакции при условии, что концентрации реагирующих веществ равны единице;
- 4) истинная скорость реакции;
- 5) средняя скорость реакции;

36. Порядком химической реакции является:

- 1) сумма коэффициентов у исходных веществ в уравнении реакции;
- 2) сумма показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении реакции;
- 3) число элементарных стадий, из которых состоит данная реакция;



- 4) число молекул, участвующих в элементарном акте химической реакции;
- 5) произведение концентрации реагирующих веществ в кинетическом уравнении реакции.

37. Имеет ли размерность константа скорости реакции:

- 1) имеет, ее размерность зависит от порядка реакции;
- 2) имеет, т.к. она является коэффициентом пропорциональности;
- 3) имеет, ее размерность выражается величиной, обратной концентрации;
- 4) не имеет;
- 5) имеет, ее размерность выражается величиной обратной времени.

38. Скорость реакции второго порядка равна $4,5 \cdot 10^{-7}$ моль·л⁻¹·с⁻¹. При концентрации одного реагента $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ и другого – $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹. Рассчитайте константу скорости в см³·моль⁻¹·с⁻¹.

- 1) $1,7 \cdot 10^{-7}$;
- 2) $1,2 \cdot 10^{-4}$;
- 3) $1,7 \cdot 10^{-10}$;
- 4) $1,2 \cdot 10^{-1}$;
- 5) $1,2 \cdot 10^{-6}$.

39. Что отражает уравнение химической реакции:

- 1) энергетическое состояние исходных веществ и продуктов реакции;
- 2) механизм химической реакции;
- 3) глубину протекания процесса;
- 4) состав исходных веществ и продуктов реакции;
- 5) все ответы не верны.

40. Что называют гомогенной химической реакцией:

- 1) реакцию, протекающую в пределах одной фазы;
- 2) реакцию, протекающую на границе раздела фаз;
- 3) реакцию, идущую с образованием жидких продуктов и газов;
- 4) реакцию, идущую с образованием газообразных и твердых продуктов;
- 5) все ответы не верны.

**Кинетический анализ простых необратимых реакций
в закрытых системах. Способы определения порядка
реакции и константы скорости реакции**

1. По какой формуле можно рассчитать константу скорости необратимой реакции второго порядка $A + B \rightarrow C + D$, когда $C_A \neq C_B$:

- 1)
$$ж = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)};$$
- 2)
$$ж = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{(b-x)}{(a-x)};$$



$$3) \quad \kappa = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)};$$

$$4) \quad \kappa = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a+x)}{a(b-x)};$$

$$5) \quad \kappa = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b+x)}.$$

2. Чему соответствует константа скорости необратимой реакции второго порядка $A + B \rightarrow C$, когда $C_A = C_B$:

$$1) \quad K = \frac{1}{t} \ln \frac{L}{L-x};$$

$$2) \quad K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)};$$

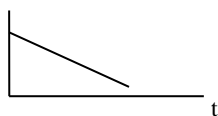
$$3) \quad K = \frac{1}{t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)};$$

$$4) \quad K = \frac{1}{t} \frac{a}{x(a-x)};$$

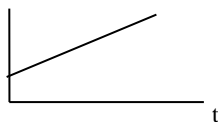
$$5) \quad K = \frac{1}{t} \ln \frac{(a-x)}{(b-x)}.$$

3. Какова графическая зависимость текущей концентрации исходного вещества во времени для реакции первого порядка?

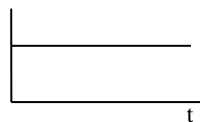
1) $\lg(a-x)$



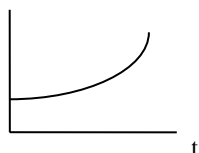
2) $\lg(a-x)$



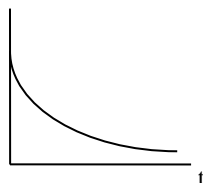
3) $\lg(a-x)$



4) $\lg(a-x)$



5) $\lg(a-x)$



4. По какой формуле можно рассчитать константу скорости необратимой реакции первого порядка:

1) $K = \frac{1}{t} \ln \frac{L}{L-x}$;

2) $K = \frac{1}{t} \ln \frac{x}{C_0}$;

3) $K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{x}$;

4) $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$;

5) $K = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$.

5. Какая из односторонних реакций заканчивается быстрее при одинаковых исходных концентрациях $C_0 > 1$, и одинаковых константах скорости: реакция нулевого, первого, второго или третьего порядков:

- 1) при $n = 2$;
- 2) при $n = 0$;
- 3) при $n = 1$;
- 4) при $n = 3$;
- 5) их нельзя сравнить.

6. Чему равна константа скорости реакции первого порядка $A \rightarrow B$, если период полураспада ее равен 4,09 с?

- 1) $0,17 \text{ с}^{-1}$;
- 2) $0,28 \text{ с}^{-1}$;
- 3) $1,5 \text{ с}^{-1}$;
- 4) $0,36 \text{ с}^{-1}$;
- 5) $0,41 \text{ с}^{-1}$.

7. Укажите на основное кинетическое уравнение для необратимой реакции первого порядка в экспоненциальной форме:

1) $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$;

2) $K = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - x}$;

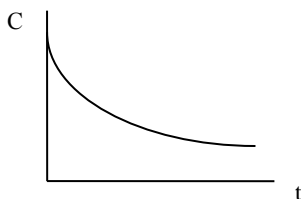
3) $C = C_0 e^{-Kt}$;

4) $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$;

5) $C = C_0 (1 - e^{-Kt})$.

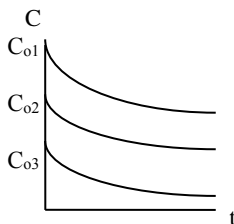


8. Каким методом можно определить порядок реакции, если известна полная кинетическая кривая?



- 1) методом избытка Оствальда;
- 2) методом Нойеса;
- 3) по ней нельзя определить порядок реакции;
- 4) дифференциальным методом Вант-Гоффа;
- 5) все ответы не верны.

9. Каким методом можно определить порядок реакции, если известна следующая графическая зависимость во времени для одного и того же процесса, только разных концентрациях исходного вещества?



- 1) методом избытка Оствальда;
- 2) любым интегральным методом;
- 3) дифференциальным методом Вант-Гоффа;
- 4) по ней нельзя определить порядок реакции;
- 5) методом подстановки в кинетические уравнения.

10. В каком количественном соотношении находятся константы скорости двух реакций первого порядка, если известно, что период полураспада первой реакции в пять раз больше, чем второй?

- 1) $K_1 : K_2 = 2 : 3$;
- 2) $K_1 : K_2 = 1 : 4$;
- 3) $K_1 : K_2 = 2 : 5$.
- 4) $K_1 : K_2 = 1 : 5$;
- 5) $K_1 : K_2 = 5 : 1$;



11. Если для данной реакции при разных исходных концентрациях реагирующих веществ известны периоды полураспада, каким методом из перечисленных можно определить порядок этой реакции:

- 1) любым интегральным методом;
- 2) дифференциальным методом Вант-Гоффа;
- 3) этой информации не достаточно;
- 4) по формуле Нойеса;
- 5) методом избытка Оствальда.

12. При изучении кинетики некоторой реакции получен ряд значений изменения концентрации исходного вещества (C) во времени. Какой метод определения порядка реакции наиболее эффективен в этом случае:

- 1) метод избыточных концентраций Оствальда;
- 2) дифференциальный метод Вант-Гоффа;
- 3) метод подстановки значений C в кинетические уравнения различного порядка;
- 4) метод Оствальда – Нойеса;
- 5) любой интегральный метод.

13. Как графически определить значение константы скорости реакции второго порядка при равных исходных концентрациях реагирующих веществ:

- 1) по графику $1/c^2 = f(t)$, как тангенс угла наклона полученной прямой к оси времени;
- 2) по графику $\lg C = f(t)$, как тангенс угла наклона полученной прямой к оси времени;
- 3) по графику $\lg V = f(\lg C)$, как тангенс угла наклона полученной прямой к оси $\lg C$;
- 4) по графику $\lg t_{1/2} = f(\lg C_0)$, как тангенс угла наклона полученной прямой к оси $\lg C_0$;
- 5) по графику $1/C = f(t)$, как тангенс угла наклона полученной прямой к оси времени.

14. Зависит ли и как от исходных концентраций реагирующих веществ период полупревращения для реакции 2-го порядка:

- 1) не зависит;
- 2) зависит и имеет смысл при равенстве исходных концентраций реагирующих веществ. Период полупревращения обратно пропорционален исходной концентрации;
- 3) зависит и период полупревращения прямо пропорционален исходной концентрации;
- 4) в зависимости от природы реакции период полупревращения может увеличиться (уменьшиться) с ростом исходной концентрации реагирующих веществ;
- 5) зависит и период полупревращения обратно пропорционален второй степени исходной концентрации.



15. Для реакции первого порядка при $C_0 = 1$ моль/л $t_{1/2} = 500$ с. Каково значение $t_{1/2}$ для этой реакции при $C_0 = 2$ моль/л:

- 1) 1000 с;
- 2) 250 с;
- 3) 500 с;
- 4) 750 с;
- 5) 800 с.

16. В каком количественном соотношении находятся константы скорости двух реакций первого порядка, если известно, что период полупревращения первой реакции в пять раз больше, чем второй?

- 1) $K_1 = 4K_2$;
- 2) $K_1 = K_2$;
- 3) $2K_1 = K_2$;
- 4) для ответа на этот вопрос нужно знать исходные концентрации;
- 5) $K_1 = K_2$.

17. Какие экспериментальные данные необходимы для определения порядка реакции:

- 1) данные об изменении константы скорости реакции с течением времени;
- 2) данные об изменении константы скорости реакции при изменении температуры;
- 3) данные об изменении концентрации реагирующих веществ при изменении температуры;
- 4) данные об изменении концентрации реагирующих веществ с течением времени при постоянной температуре;
- 5) данные об изменении концентрации реагирующих веществ при постоянстве объема системы.

18. Реакция $A + B \rightarrow C$ второго порядка. Если исходные концентрации равны, то за 500 с реакция проходит на 20%. За какое время она пройдет на 60%?

- 1) 83,5 с;
- 2) 1500 с;
- 3) 3000 с;
- 4) 4500 с;
- 5) 3500 с.

19. Реакция первого порядка проходит на 30% за 35 минут. Какова скорость реакции в моль/л·час, при концентрации реагирующего вещества 0,003 моль/л?

- 1) $1,02 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·час);
- 2) $6,10 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·час);
- 3) $1,82 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·час);
- 4) $4,44 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·час);
- 5) $5,3 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·час).



20. Константа скорости реакции второго порядка при равных исходных концентрациях реагирующих веществ определяется по формуле:

1) $K = \frac{1}{t} \ln \frac{x}{a(a-x)} ;$

2) $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} ;$

3) $K = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} ;$

4) $K = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} ;$

5) $K = \frac{1}{t} \frac{a}{b(a-x)} ;$

21. Уравнение $K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}$ используют:

1) для нахождения константы скорости необратимой реакции второго порядка;

2) для нахождения константы скорости необратимой реакции первого порядка;

3) для нахождения константы скорости обратимой реакции первого порядка;

4) для нахождения константы скорости последовательной реакции второго порядка;

5) для нахождения константы скорости обратимой реакции второго порядка.

22. Уравнение $K = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ используют:

1) для нахождения константы скорости необратимой реакции третьего порядка;

2) для нахождения константы скорости необратимой реакции первого порядка;

3) для нахождения константы скорости необратимой реакции второго порядка;

4) для нахождения константы скорости обратимой реакции второго порядка;

5) для нахождения константы скорости параллельной реакции второго порядка.



23. Уравнение $K = \frac{1}{2} t \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$ используют:

- 1) для нахождения константы скорости обратимой реакции третьего порядка;
- 2) для нахождения константы скорости необратимой реакции второго порядка;
- 3) для нахождения константы скорости необратимой реакции третьего порядка;
- 4) для нахождения константы скорости необратимой реакции третьего порядка;
- 5) для нахождения константы скорости обратимой реакции первого порядка.

24. Уравнение $K = \frac{X_p}{at} \lg \frac{X_p}{X_p - X}$ используют (X_p – концентрация конечного продукта при равновесии):

- 1) для нахождения константы скорости обратимой реакции второго порядка;
- 2) для нахождения константы скорости обратимой реакции первого порядка;
- 3) для нахождения константы скорости обратимой реакции третьего порядка;
- 4) для нахождения константы скорости необратимой реакции третьего порядка;
- 5) для нахождения термодинамической константы равновесия химической реакции.

25 Уравнение $K_1 + K_2 = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ используют:

- 1) для нахождения суммы констант скоростей для параллельной реакции;
- 2) для нахождения суммы констант скоростей для последовательной реакции;
- 3) для нахождения суммы констант скоростей для обратимой реакции;
- 4) для нахождения суммы констант скоростей для необратимой реакции;
- 5) все ответы неверны.

Зависимость скорости реакции от температуры.

Правило Вант-Гоффа. Уравнения Аррениуса, энергия активации и её физический смысл, "эффективная" и "истинная" энергии активации

1. Укажите первое допущение Аррениуса:

- 1) образование активной модификации идет со скоростью, зависящей от температуры $A \rightarrow A^*$;



2) в реакцию вступают только те молекулы, которые находятся в особой активной модификации $A \rightarrow A^*$;

3) в реакцию вступают активные молекулы, концентрация которых мала по сравнению с концентрацией исходного вещества;

4) образование активной модификации идет со скоростью, не зависящей от температуры;

5) концентрация активной модификации мала, но скорость химической реакции зависит только от ее соотношения с исходной концентрацией.

2. Как происходит активация молекул?

1) активация молекул идет за счет упругих столкновений;

2) активация молекул идет за счет неупругих столкновений;

3) активация молекул идет за счет увеличения внутренней энергии частиц;

4) активация молекул идет за счет поглощения теплоты, а также кванта излучения;

5) активация молекул идет за счет перехода электрона в возбужденное состояние.

3. Как читается правило Вант-Гоффа о температурной зависимости скорости реакции:

1) увеличение температуры на каждые 10°C увеличивает скорость гомогенной реакции в 2 раза;

2) повышение температуры на 10°C увеличивает скорость химической реакции в 2–4 раза;

3) повышение температуры приводит к увеличению скорости в несколько раз;

4) увеличение скорости химической реакции – прямопропорционально увеличению температуры на каждые 10°C ;

5) изменение скорости химической реакции зависит от значения температурного коэффициента скорости реакции.

4. Каков физический смысл энергии активации:

1) энергия активации – это энергия, которой должны обладать исходные вещества;

2) энергия активации – это повышенная кинетическая энергия вступающих в реакцию молекул;

3) энергия активации – это повышенная внутренняя энергия частиц вступающих в реакцию;

4) энергия активации – это некоторое избыточное количество энергии по сравнению со средней, необходимое для вступления молекул в реакцию;

5) энергия активации – это та избыточная энергия, которую могут получать молекулы при облучении.

5. Какое из приведенных уравнений является уравнением Аррениуса?

1)
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} + B;$$



- 2) $K = A_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$;
- 3) $K = AT \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$;
- 4) $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$;
- 5) $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} + B$.

6. Какая форма уравнения Аррениуса (дифференциальная или интегральная) носит более общий характер и почему?

- 1) дифференциальная форма Аррениуса является более общей в небольшом температурном интервале;
- 2) интегральная форма Аррениуса является более общей потому, что энергия активации не зависит от температуры при ее использовании;
- 3) общий характер носит дифференциальная форма Аррениуса, т.к. при ее выводе на величину энергии активации никаких ограничений не вводилось;
- 4) общий характер носит интегральная форма Аррениуса, т.к. при ее выводе не вводилось ограничение на величину энергии активации;
- 5) обе формулы Аррениуса носят общий характер, когда они применимы для одностадийных гомогенных реакций.

7. Чему равна энергия активации реакции (в кДж/моль), для которой при повышении температуры с 300 до 320 К скорость реакции удваивается?

- 1) 27,50;
- 2) 18,60;
- 3) 22,41;
- 4) 29,60;
- 5) 32,68.

8. Какое из приведенных уравнений является уравнением Вант-Гоффа, показывающее влияние температуры на константу скорости реакции?

- 1) $K = K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$;
- 2) $K_1 = K_2 j^{\Delta T/10}$;
- 3) $K_2 = K_1 j^{\Delta T/10}$;
- 4) $\frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta T}{10} \cdot j$;
- 5) $\frac{K_2}{K_1} = j^{\frac{T_2}{T_1}}$.



9. Укажите, для какой реакции энергия активации минимальная:

- 1) $\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{NO}_2$;
- 2) $\text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_3^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$;
- 3) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$;
- 4) $\text{H}^\bullet + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5^\bullet$;
- 5) $2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{N}_2$.

10. Укажите, для какой реакции энергия активации максимальная:

- 1) $\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{NO}$;
- 2) $\text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_3^\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$;
- 3) $\text{CH}_3^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^\bullet$;
- 4) $\text{H}^\bullet + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5^\bullet$;
- 5) $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$.

11. Укажите на четвертое допущение Аррениуса:

- 1) температура влияет только на скорость образования конечного продукта;
- 2) образование активной модификации – обратимый процесс и к ней может быть применен закон действия масс;
- 3) если образуется активная модификация, то она обязательно переходит в конечный продукт;
- 4) превращение активной модификации в конечный продукт идет со скоростью, не зависящей от температуры;
- 5) взаимодействуют только активные модификации и скорость их образования зависит от температуры.

12. Закон Аррениуса выполняется для сложной реакции, если константа скорости выражается через константы отдельных стадий:

- 1) как их произведение или отношение;
- 2) как их сумма;
- 3) как их разность;
- 4) как их отношения и разность;
- 5) как их произведение и сумма.

13. Чему равна энергия активации реакции (в кДж/моль), для которой при повышении температуры с 310 до 320 К скорость реакции удваивается?

- 1) 59,6;
- 2) 51,6;
- 3) 56,9;
- 4) 53,9;
- 5) 57,17.

14. Какое уравнение является исходным при выводе экспоненциальной зависимости энергии активации от температуры?



- 1) $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$;
- 2) $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} + B$;
- 3) $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$;
- 4) $\frac{d \ln \frac{K_1}{K_2}}{dT} = \frac{\Delta U_1}{RT^2} - \frac{\Delta U_2}{RT^2}$;
- 5) $\frac{d \ln \frac{K_2}{K_1}}{dT} = \frac{\Delta U_1}{RT^2} - \frac{\Delta U_2}{RT^2}$.

15. Укажите на второе допущение Аррениуса:

1) образование активной модификации является обратимой реакцией и ее концентрация соответствует термодинамическому равновесию, т.е. $A \rightarrow A^*$

и тогда $K_c = \frac{[A^*]}{[A] - [A^*]}$;

2) в реакцию вступают только активные модификации А, т.е. $A \rightarrow A^*$;

3) концентрация активной модификации мала по сравнению с исходной и ею можно пренебречь и тогда $K_c = \frac{[A^*]}{[A]}$;

4) активная модификация переходит в продукт со скоростью, зависящей от температуры;

5) активная модификация переходит в продукт со скоростью, не зависящей от температуры.

16. Можно ли определить экспериментальную энергию активации?

1) экспериментальную энергию активации можно определить, анализируя уравнение Аррениуса в дифференциальной форме;

2) экспериментальную энергию активации нельзя найти опытным путем;

3) экспериментальную энергию активации определяют из уравнения $\ln K = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{2,3RT_2T_1}$;

4) экспериментальную энергию активации определяют графическим методом из зависимости $\lg K$ от $1/T$;

5) экспериментальную энергию активации определяют расчетным методом из формулы $\lg \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{2,3RT_2T_1}$.



17. Какую информацию можно получить при изучении зависимости константы скорости реакции от температуры:

- 1) можно рассчитать энергию активации и скорость реакции;
- 2) можно определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель;
- 3) можно судить о механизме реакции, рассчитать энергию активации;
- 4) можно рассчитать предэкспоненциальный множитель реакции;
- 5) можно рассчитать предэкспоненциальный множитель и сделать вывод о механизме реакции.

18. Чему равна энергия активации (в кДж/моль) реакции, для которой при повышении температуры с 295 до 305 К скорость реакции удваивается?

- 1) 61,30;
- 2) 34,78;
- 3) 41,61;
- 4) 59,31;
- 5) 51,62.

19. Может ли энергия активации быть отрицательной величиной?

- 1) энергия активации не может быть отрицательной величиной;
- 2) да, может в присутствии катализатора;
- 3) да, может, если участвуют реакционно-способные радикалы в цепных реакциях;
- 4) да, может, если реакции идут под воздействием излучения в фотохимических реакциях;
- 5) да, может, если реакции идут при очень высоких температурах, либо при очень низких в переохлажденных растворах.

20. Укажите, для какой реакции энергия активации будет минимальной:

- 1) $2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{N}_2$;
- 2) $2\text{HCl} + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$;
- 4) $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$;
- 5) $\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\bullet$.

21. Дайте определение температурному коэффициенту скорости химической реакции (по Вант-Гоффу):

- 1) температурный коэффициент скорости химической реакции показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на один градус;
- 2) температурный коэффициент скорости химической реакции показывает, во сколько раз возрастает скорость реакции при увеличении температуры на 10 градусов;



3) температурный коэффициент скорости химической реакции показывает, на сколько градусов надо повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в два раза;

4) температурный коэффициент скорости химической реакции описывает зависимость молярной концентрации реагентов от температуры.

5) температурный коэффициент скорости химической реакции показывает, во сколько раз увеличится константа скорости при повышении температуры на один градус.

22. Каково влияние температуры на скорость химической реакции?

- 1) не влияет;
- 2) с ростом температуры скорость реакции уменьшается;
- 3) с ростом температуры скорость реакции медленно растет;
- 4) с ростом температуры скорость реакции сильно растет;
- 5) с ростом температуры скорость реакции обычно растет, но характер роста связан с энергией активации реакции.

23. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от $T_1 = 298 \text{ K}$ до $T_2 = 373 \text{ K}$, если энергия активации равна $126,61 \text{ кДж/моль}$?

- 1) $1,5 \cdot 10^{-4}$;
- 2) $1,9 \cdot 10^4$;
- 3) $9,5 \cdot 10^3$;
- 4) $2,7 \cdot 10^4$;
- 5) $3,3 \cdot 10^4$.

24. Укажите на математическую запись правила Вант-Гоффа в общем виде:

- 1) $K = K_0 e^{\frac{E_a}{RT}}$;
- 2) $K = -\frac{A}{T} + B$;
- 3) $\frac{d \lg K}{dT} = \frac{\lg \gamma}{10}$;
- 4) $\gamma^n = \frac{K_{T+n10}}{K_T}$;
- 5) $\gamma = \frac{K_{T+10}}{K_T}$;

25. При повышении температуры от 333 K до 343 K константа скорости реакции возросла в два раза. Определите энергию активации этой реакции:

- 1) $95,6 \text{ кДж/моль}$;



- 2) 65,5 кДж/моль;
- 3) 77,2 кДж/моль;
- 4) 54,6 кДж/моль;
- 5) 102,3 кДж/моль.

26. Укажите на уравнение Аррениуса в дифференциальном виде:

- 1) $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$;
- 2) $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} + \ln N$;
- 3) $\frac{dk}{dT} = \frac{E}{RT^2}$;
- 4) $k = A \cdot T^n \cdot e^{-E/RT}$;
- 5) $k = A \cdot e^{-E/RT}$.

27. Энергия активации химической реакции – это:

- 1) особая форма энергии, отличная от внутренней энергии молекул;
- 2) сумма всех видов энергии молекул;
- 3) тепловая энергия, поглощаемая молекулами во время химического взаимодействия;
- 4) некоторое избыточное количество внутренней энергии (по сравнению с некоторой средней величиной), которым должна обладать молекула для вступления в химическую реакцию;
- 5) минимальное количество кинетической энергии молекулы, необходимое для столкновения.

28. С каким допущением используется уравнение Аррениуса в экспоненциальной форме?

- 1) константа скорости не зависит от температуры;
- 2) константа скорости зависит от температуры;
- 3) энергия активации не зависит от температуры;
- 4) предэкспоненциальный множитель реакции не зависит от температуры;
- 5) энергия активации зависит от температуры.

29. Укажите, для какой реакции значение E_a будет минимальным:

- 1) $2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + \text{N}_2$;
 - 2) $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$;
 - 3) $\text{Cl}^* + \text{Cl}^* = \text{Cl}_2$;
 - 4) $\text{Cl}^* + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$;
 - 5) $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$.
- (* – радикал).



30. По какой из графических зависимостей можно определить экспериментальную энергию активации реакции?

- 1) $\ln k = f(C)$;
- 2) $\ln k = f(1/T)$;
- 3) $\ln C = f(t)$;
- 4) $\ln k = f(T)$;
- 5) $\ln W = f(1/T)$.

31. Какие экспериментальные данные необходимы для определения энергии активации химической реакции графическим методом по уравнению Аррениуса:

- 1) исходные концентрации реагентов;
- 2) значения констант скоростей реакции при нескольких температурах (не менее четырех);
- 3) кинетические кривые реакции при различных начальных концентрациях реагентов;
- 4) значения периодов полупревращения реакции при различных начальных концентрациях реагентов;
- 5) данные о зависимости потенциальной энергии реакционной системы от расстояния между реагирующими частицами.

32. Какие молекулы называются активными (по Аррениусу):

- 1) сталкивающиеся молекулы реагента;
- 2) молекулы, теряющие энергию в ходе столкновения;
- 3) молекулы, обладающие избыточной энергией (по сравнению со средней энергией системы);
- 4) молекулы с наименьшей энергией;
- 5) молекулы, реагирующие эндотермически.

Кинетика гомогенных каталитических реакций

1. Укажите на правильную формулировку:

- 1) катализатор и реагирующие вещества взаимодействуют в строго стехиометрических соотношениях;
- 2) катализатор и реагирующие вещества взаимодействуют без всяких стехиометрических соотношений;
- 3) катализатор вступает в реакцию полностью;
- 4) катализатор должен быть в избытке по отношению к реагирующим веществам;
- 5) катализатор не взаимодействует с реагирующими веществами.

2. Укажите на неправильную формулировку:

- 1) катализатор и реагирующие вещества взаимодействуют без всяких стехиометрических соотношений;
- 2) в конце реакции катализатор остается в свободном состоянии;
- 3) катализатор не может изменить константу равновесия катализируемой реакции;



- 4) катализатор не может изменить константу скорости катализируемой реакции;
- 5) катализатор влияет на константу скорости прямой и обратной катализируемой реакции.

3. Катализатор может изменить скорость тех процессов, для которых:

- 1) $\Delta G > 0$;
- 2) $\Delta G < 0$;
- 3) $\Delta G = 0$;
- 4) $\Delta H < 0$;
- 5) $\Delta H = 0$.

4. Автокаталитические реакции – это:

- 1) самопроизвольные реакции в присутствии катализатора;
- 2) реакции на твердой поверхности катализатора;
- 3) реакции, в которых промежуточные вещества или продукты реакции могут катализировать процесс;
- 4) реакции, в которых катализаторами являются активные радикалы;
- 5) реакции, в которых катализаторами являются радиационные излучения.

5. К кислотно-основному катализу относятся:

- 1) все гомогенные каталитические реакции;
- 2) все гетерогенные каталитические реакции;
- 3) гомогенные каталитические реакции, в которых роль катализатора выполняют H^+ либо OH^- ионы;
- 4) гомогенные каталитические реакции, в которых роль катализатора выполняют сильные кислоты;
- 5) реакции с участием кислот и оснований.

6. Ферментативный катализ относится:

- 1) к гетерогенному катализу;
- 2) к гомогенному катализу;
- 3) к автокатализу;
- 4) к кислотно-основному катализу;
- 5) все ответы неверны.

7. Если реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, то такой процесс относится к:

- 1) к гетерогенному катализу;
- 2) к гомогенному катализу;
- 3) к автокатализу;
- 4) ферментативному катализу;
- 5) все ответы неверны.



8. Если реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, то такой процесс относится к:

- 1) к гетерогенному катализу;
- 2) к гомогенному катализу;
- 3) к автокатализу;
- 4) ферментативному катализу;
- 5) все ответы не верны.

9. Влияющее действие катализатора в гомогенной каталитической реакции связано ...

- 1) с образованием промежуточного активных частиц с одним из реагентов;
- 2) с уменьшением энергии активации;
- 3) с экзотермическими процессами растворения реагирующих веществ;
- 4) с тем, что катализатор способствует активации молекул;
- 5) с увеличением энергии активации.

10. От чего зависит скорость гомогенной каталитической реакции:

- 1) от концентрации реагирующих веществ и от удельной активности катализатора;
- 2) от концентрации реагирующих веществ и от концентрации катализатора;
- 3) зависит от концентрации реагирующих веществ, но не зависит от общей активности катализатора;
- 4) зависит от концентрации реагента, который образует с катализатором промежуточно-активный комплекс;
- 5) зависит только от концентрации промежуточного активного комплекса.

Кинетика гетерогенных каталитических реакций

1. Вещество, добавление которого увеличивает активность катализатора, называют:

- 1) ингибитором;
- 2) промотором;
- 3) акцептором;
- 4) актором;
- 5) индуктором.

2. Вещество, добавление которого полностью или частично ликвидирует активность катализатора, называют:

- 1) каталитическим ядом;
- 2) промотором;
- 3) акцептором;
- 4) актором;
- 5) индуктором.

3. Самопроизвольное концентрирование частиц на поверхности твердой фазы называют:

- 1) ингибированием;



- 2) активированием;
- 3) адсорбцией;
- 4) десорбцией;
- 5) все ответы не верны.

4. Процесс адсорбции частиц на поверхности катализатора – это:

- 1) экзотермический;
- 2) эндотермический;
- 3) изотермический;
- 4) изобарный;
- 5) изохорный.

5. Тепловой эффект катализируемой реакции (ΔH) и в присутствии катализатора (ΔH_0) находятся в соотношении:

- 1) $\Delta H < \Delta H_0$;
- 2) $\Delta H > \Delta H_0$;
- 3) $\Delta H = \Delta H_0$;
- 4) $\Delta H = \Delta H_0 = 0$;
- 5) $\Delta H = \Delta H_0 + 1/2RT$.

6. Опытная энергия активации ($E_{\text{кат}}$) катализируемой реакции в отсутствие катализатора (E) связаны между собой ($\Delta H_{\text{адс}}^*$ – тепловой эффект адсорбции промежуточно-активного комплекса) следующим образом:

- 1) $E = E_{\text{кат}} + \Delta H_{\text{адс}}^*$;
- 2) $E_{\text{кат}} = E + \Delta H_{\text{адс}}^*$;
- 3) $E_{\text{кат}} = E$;
- 4) $E_{\text{кат}} = E = \Delta H_{\text{адс}}^*$;
- 5) $E_{\text{кат}} - E = \Delta H_{\text{адс}}^*$;

7. Влияющее действие катализатора в гетерогенной каталитической реакции связано...

- 1) с тем, что реакция идет на активных центрах катализатора;
- 2) с образованием промежуточного активного комплекса с одним из реагентов;
- 3) с активацией частиц на поверхности катализатора;
- 4) с уменьшением энергии активации и с экзотермическим процессом адсорбции промежуточного активного комплекса с реагентами;
- 5) с тем, что катализатор способствует вступлению в реакцию частиц с большей энергией активации.

8. От чего зависит скорость гетерогенной каталитической реакции:

- 1) скорость зависит от поверхностной концентрации промежуточного активного комплекса катализатора и реагирующих веществ;



- 2) скорость зависит от концентрации реагирующих веществ;
- 3) скорость зависит от концентрации активных центров на поверхности катализатора и реагирующих веществ;
- 4) скорость зависит только от удельной активности катализатора;
- 5) скорость зависит от общей активности катализатора.

9. По какому порядку протекает мономолекулярная гетерогенно-каталитическая реакция при высоких давлениях газообразного реагента в соответствии с изотермой Ленгмюра $\Theta = \frac{BP}{BP+1}$:

- 1) реакция протекает по первому порядку, т.к. при больших давлениях адсорбционный коэффициент мал;
- 2) реакция протекает по нулевому порядку, т.к. $\Theta=1$ при высоких давлениях;
- 3) реакция протекает по первому порядку, т.к. она идет в газовой фазе;
- 4) анализируя изотерму Ленгмюра, нельзя однозначно утверждать о порядке реакции;
- 5) все ответы не верны.

10. По какому порядку протекает мономолекулярная гетерогенно-каталитическая реакция при малых давлениях газообразного реагента в соответствии с изотермой Ленгмюра ($\Theta = \frac{BP}{BP+1}$)?

- 1) реакция протекает по первому порядку, т.к. при малых давлениях адсорбционный коэффициент мал и величиной BP можно пренебречь;
- 2) реакция протекает по нулевому порядку, т.к. при малых давлениях величина BP значительная и можно пренебречь единицей в уравнении изотермы Ленгмюра и $\Theta = KP^0$;
- 3) анализируя изотерму Ленгмюра нельзя однозначно утверждать о порядке реакции, необходимо знать еще и механизм реакции;
- 4) для определения порядка мономолекулярной гетерогенно – каталитической реакции помимо уравнения изотермы Ленгмюра необходимо еще учитывать природу газообразного реагента.
- 5) реакция протекает по первому порядку, т.к. она мономолекулярна и ее порядок не зависит от давления.

Теории гетерогенного катализа

1. Активными адсорбционными центрами на поверхности катализатора согласно теории Тейлора является:

- 1) мультиплеты;
- 2) n-атомные ансамбли;
- 3) свободные электроны;
- 4) валентно-ненасыщенные атомы кристаллических решеток;
- 5) все ответы не верны.



2. Активные центры на поверхности катализатора согласно теории Тейлора могут находиться:

- 1) в узлах кристаллических решеток;
- 2) на всей поверхности катализатора;
- 3) на местах дефектов кристаллических решеток;
- 4) на ребрах кристаллических решеток;
- 5) все ответы не верны.

3. В чем основной смысл принципа структурного (геометрического) соответствия мультиплетной теории гетерогенного катализа Баландина:

- 1) размер мультиплетного комплекса должен подходить по геометрии с мультиплетом катализатора;
- 2) размеры группы атомов в молекуле должны соответствовать площади адсорбционного центра;
- 3) структура молекулы в целом должна соответствовать размеру активных центров в мультиплете;
- 4) длина мультиплетного комплекса должны соответствовать размерам определенных адсорбционных центров катализатора;
- 5) размеры групп атомов в молекуле, которые должны подвергнуться изменениям в ходе реакции должны соответствовать размерам мультиплета на поверхности катализатора.

4. В чем основной смысл принципа энергетического соответствия мультиплетной теории гетерогенного катализа Баландина:

- 1) максимальная активность катализатора будет в том случае, если адсорбционный коэффициент будет наиболее близок к полусумме энергий реагирующих связей, т.е. $g = S/2$;
- 2) максимальная активность катализатора будет в том случае, когда величина адсорбционного коэффициента будет пропорциональна энергии реагирующих связей;
- 3) означает обязательную взаимосвязь между адсорбционным коэффициентом и полусуммой энергии образуемых и разрываемых связей;
- 4) означает, что адсорбционный коэффициент должен быть больше полусуммы энергии реагирующих связей;
- 5) означает, что адсорбционный коэффициент должен быть меньше полусуммы энергии реагирующих связей.

5. Как рассматривается поверхность катализатора с точки зрения активных ансамблей Кобозева?

- 1) поверхность катализатора состоит из ограниченного числа активных центров;
- 2) поверхность катализатора состоит из некоторой докристаллической фазы, которая обуславливает ее активность;
- 3) катализатор на носителе представляет собой мозаичную структуру из определенных областей миграции, состоящей из активных n-атомов и которые разделены геометрически и энергетически;
- 4) поверхность катализатора играет роль инертной подложки, а носитель проявляет каталитическую активность;



5) поверхность катализатора зависит от способа приготовления и активные центры могут иметь разные сочетания п-атомов в зависимости от метода получения катализатора.

6. С чем связана активность катализатора в теории активных ансамблей Кобозева?

1) каталитическая активность катализатора связана с некоторой докристаллической аморфной фазой, которая состоит из п-атомов, образуя п-атомный ансамбль и закрепленная на поверхности носителя;

2) на поверхности катализатора имеется ограниченное число активных центров, на которых находятся п-атомные ансамбли, участвующие в каталитической реакции;

3) активность катализатора обусловлена поверхностной концентрацией на носителе;

4) каталитическая активность катализатора связана с геометрией молекулы, участвующей в химической реакции;

5) активность катализатора определяется адсорбционным коэффициентом.

7. Теория, объясняющая активность катализатора, нанесенного тонким слоем на поверхности носителей, является:

1) теория Баландина;

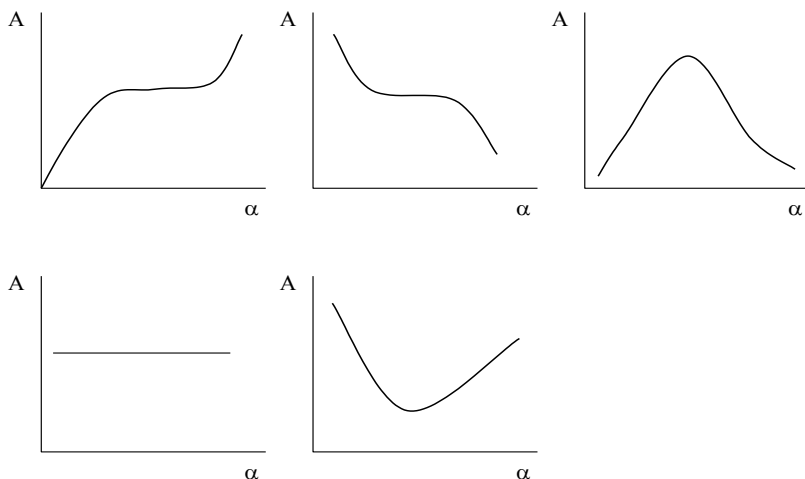
2) теория активных ансамблей Кобозева;

3) теория Темкина – Шварцмана;

4) теория Рогинского;

5) электронная теория.

8. Как меняется общая активность катализатора $A = f(\alpha)$ от степени заполнения (α) катализатора на носители (при монослое)?



ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ, ПРЕДМЕТ И ЗАДАЧИ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Электрохимия является важным разделом физической химии и занимается изучением закономерностей превращения химической энергии в электрическую и наоборот, электрохимические реакции протекают либо под воздействием электрического тока, либо сами являются источниками тока. Химические и электрохимические реакции имеют много общего и в тоже время существенно отличаются. Рассмотрим особенности протекания химических и электрохимических реакций на примере: $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$.

Особенности реакций

Химические	Электрохимические
<ol style="list-style-type: none">1. Необходим обязательный контакт реагирующих веществ, т.е. Fe^{3+} и Cu^+.2. Путь перехода электрона должен быть малым.3. Хаотичность, беспорядочность и не направленность движения электронов.4. $W_{\text{х.р.}} = f(C, \text{pH}, T, \text{кат и т.д.})$, т.е. скорость химической реакции зависит от концентрации, pH, температуры, наличия катализатора и т.д.	<ol style="list-style-type: none">1. Необходимо пространственное разделение реагирующих веществ, т.е. Fe^{3+} и Cu^+.2. Путь перехода (движения) электрона должен быть большим.3. Направленное движение электронов в системе.4. $W_{\text{э/х.р.}} = f(C, T, i, E \text{ и т.д.})$, т.е. скорость электрохимической реакции зависит от концентрации, температуры, плотности тока, электрохимического потенциала и т.д.

Сравнительный анализ показывает, что электрохимические реакции протекают при особых условиях опыта в электрохимических системах. Поэтому предметом электрохимии является изучение всех процессов, происходящих в электрохимических системах: исследование физико-химических свойств ионных систем, процессов и явлений на границе раздела фаз с участием заряженных частиц.

Электрохимия состоит из двух основных частей: теории растворов электролитов, термодинамики и кинетики электрохимических процессов.



Теории электролитов

Первая модель объяснения электрической проводимости электролитов предложена ученым Гротгусом в 1805 году. Вещество распадается на положительные и отрицательные частицы под действием электрического тока, и они передают электрический ток по типу эстафетного механизма.

Позднее Майкл Фарадей объяснял эти процессы следующим образом:

а) происходит диссоциация молекул на положительно и отрицательно заряженные частицы под действием электрического тока;

б) образовавшиеся частицы под действием электростатических сил движутся к электродам, и поэтому в системе идет электрический ток.

Обе теории были не совершенны, не имели математического обоснования. Кроме того, было известно, что диссоциация идет и без электрического тока. Поэтому количественный характер имела теория электролитической диссоциации (ТЭД), предложенная в 1887 году 25-летним шведским ученым Сванте Аррениусом, в которой он представил свое видение на природу электрической проводимости растворов электролитов. Основные положения этой теории:

1) молекулы неорганических и органических кислот, оснований, солей распадаются в растворе на заряженные частицы – ионы;

2) ионы ведут себя как молекулы идеального газа и не взаимодействуют друг с другом;

3) электролиты бывают слабые и сильные. Вводится понятие о степени диссоциации (α), которая равна следующему отношению:

$$\alpha = \frac{\text{число распавшихся молекул}}{\text{общее число частиц в растворе}}$$

Пусть распадается одна молекула электролита МА на ν заряженных частиц. Тогда, $\alpha \cdot \nu \cdot c$ – число образовавшихся ионов, $(1 - \alpha) \cdot c$ – число не распавшихся молекул в единице объема раствора электролита, c – концентрация раствора электролита.



Общее число частиц в растворе будет:

$$\alpha \cdot v \cdot c + c(1 - \alpha) = c[1 + \alpha(v - 1)]$$

Выражение $[1 + \alpha(v - 1)]$ – по физическому смыслу идентично изотоническому коэффициенту Вант-Гоффа и показывает, во сколько раз увеличивается число частиц в результате диссоциации.

Если $\alpha = 1$ – сильный электролит, $\alpha = 0$ – не электролит, $0 < \alpha < 1$ – слабый электролит.

4) К процессу диссоциации электролитов применим закон действия масс.

Если диссоциацию электролита МА представить следующим образом: $MA \rightleftharpoons M^{n+} + A^{n-}$, то, используя закон действия масс можно выразить константу диссоциации:

$$K_c = \frac{[M^{n+}] \cdot [A^{n-}]}{[MA]} = \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2}{V(1 - \alpha)} \quad (1)$$

Это уравнение известно как закон разбавления Оствальда, в котором $V = \frac{1}{c}$ – разбавление. Из этого выражения Аррениуса, считая, что K_c есть величина постоянная, можно найти α – степень диссоциации и, наоборот, зная α можно найти константу диссоциации.

Формула (1) применима к бинарным одно-однозарядным электролитам соединениям, а если молекула более сложная, то она имеет другой вид в соответствии с законом действия масс и усложняется.

Положительные стороны ТЭД

1. ТЭД раскрыла физический смысл изотонического коэффициента Вант-Гоффа. i есть функция степени диссоциации.

$i = 1 + \alpha(v - 1)$, например, для: $NaCl$, $i = 1 + 1(2 - 1) = 2$
для Na_2SO_4 , $i = 1 + 1(3 - 1) = 3$.



i – показывает, во сколько раз число частиц в системе возросло после диссоциации.

2. ТЭД объяснила сущность реакций нейтрализации, которая сводится к теплоте образования только H_2O и составляет $\approx 57\text{--}58$ кДж/моль;

3. ТЭД позволила классифицировать кислоты, основания, соли, объяснила буферное действие растворов.

4. ТЭД объясняет процессы только в разбавленных растворах слабых электролитов.

5. ТЭД ввела понятие pH , что позволило классифицировать среду на кислую, нейтральную и щелочную.

Недостатки ТЭД

Теорию электролитической диссоциации признавали и поддерживали Вант-Гофф, Оствальд и другие. Русская школа химиков во главе с Д.И. Менделеевым высказывались против некоторых положений этой теории.

В частности, Аррениус не учитывал взаимодействие молекул растворенного вещества с молекулами растворителя, т.е. **ион-дипольное** взаимодействие, не рассматривал причины распада, не объяснял откуда берется энергия для разрыва связей в молекулах исходных веществ? Д.И. Менделеев в свое время выступал против существования ионов (что является ошибочным взглядом), он считал, что электролиты не разлагаются на отдельные частицы, наоборот, соединяются с молекулой растворителя.

Аррениус также не признавал и **ион-ионное** взаимодействие, т.е. взаимное влияние ионов друг на друга.

Эти два фактора и были объектами постоянной критики со стороны многих ученых.

Идеи Д.И. Менделеева подхватили Курнаков, Коновалов, Кистяковский.

Они признавали факт диссоциации, но считали, что причиной диссоциации является взаимодействие молекул растворяемых веществ с молекулами растворителя, т.е. образование растворов электролитов – это химическое взаимодействие растворителя с молекулами растворяемого вещества по схеме:





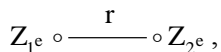
Молекулы воды своими полярными концами ориентируются вокруг ионов, при этом происходит образование гидратных оболочек и растаскивание частиц в объем раствора. В процессе образования гидратной (сольватной) оболочки выделяется теплота, которая и способствует разрыву начальных связей. Если этой теплоты не достаточно, то система берет ее извне, т.е. происходит охлаждение, а если имеется избыток теплоты, то процесс диссоциации происходит с нагреванием. Сольватированные частицы являются более прочными, этим и объясняется устойчивость растворов электролитов.

Для подтверждения правильности теории сольватации (гидратации) необходимо было количественно подтвердить ион-дипольное взаимодействие между молекулой растворенного вещества и растворителя. С этой целью надо было рассчитать энергию кристаллической решетки твердых веществ и энергию сольватации ионов этих веществ с молекулами растворителя и сопоставить их между собой.

Энергия кристаллической решетки

Энергия кристаллической решетки – эта работа, которую надо затратить, чтобы развести ионы, составляющие ее, на бесконечно большое расстояние в виде ионного пара.

Рассмотрим модель Борна из двух ионов, составляющих ребро кристаллической решетки:



где Z_e – заряды ионов; r – расстояние между ионами.

Между ионами существуют силы отталкивания ($F_{\text{отт}}$) и силы притяжения ($F_{\text{пр}}$), а общая сила взаимодействия (F) определяется их суммой:

$$F_{\text{пр}} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi \epsilon r^2} \quad (2), \text{ где } \epsilon - \text{диэлектрическая постоянная сре-}$$

$$\text{ды, } F_{\text{отт}} = \frac{\beta}{r^{n+1}} \quad (3), \text{ где } \beta \text{ и } n - \text{некоторые коэффициенты.}$$



$$F = F_{\text{пр}} + F_{\text{отт}} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon r^2} + \frac{\beta}{r^{n+1}} \quad (4)$$

Сила взаимодействия (F) этих частиц определяется также как изменение потенциальной энергии их взаимодействия от расстояния:

$$F = -\frac{dU}{dr}, \quad (5)$$

где dU – это изменение потенциальной энергии взаимодействия двух частиц, удаленных на бесконечно большое расстояние (рис. 1).

$$\Delta U = -\int_{r_0}^{r_\infty} F dr \quad (6)$$

Чтобы найти ΔU , проинтегрируем (6) от r_0 до r_∞ и получим:

$$\Delta U = -\int_{r_0}^{r_\infty} F dr = -\int_{r_0}^{r_\infty} -\left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon r^2} + \frac{\beta}{r^{n+1}}\right) dr = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon r_0} - \frac{\beta}{nr_0^n} \quad (7)$$

Теперь найдем β . Для этого в равновесном состоянии

$$F = F_{\text{пр}} + F_{\text{отт}} = 0 \quad (8)$$

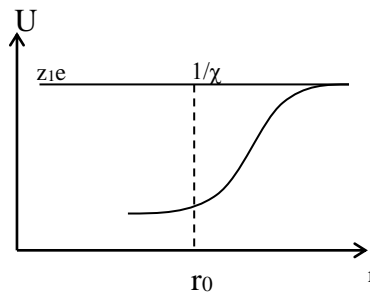


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ионами



Из этого следует:

$$\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon r_0^2} = \frac{\beta}{r^{n+1}} \quad (9)$$

$$\beta = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon r^2} \cdot r^{n+1} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon} \cdot r^{n-1}$$

Подставим это значение в уравнение (7) и получим:

$$\Delta U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon r_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (\text{I уравнение Борна}), \quad (10)$$

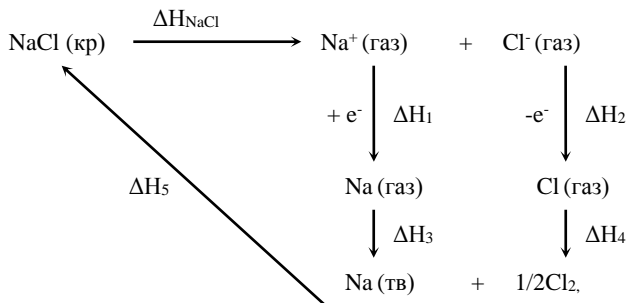
где ΔU – потенциальная энергия взаимодействия двух частиц, а для 1 моля будет выполняться следующее:

$$\Delta G = N_A \cdot A \cdot \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon r_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (\text{II уравнение Борна}), \quad (11)$$

где N_A – число Авогадро; A – константа Маделунга, которая учитывает геометрию и тип кристалла, а также взаимное влияние всех ионов; n зависит от природы и от коэффициента сжимаемости вещества; A , r_0 находят из данных рентгеноструктурного анализа, а n находят по данным о сжимаемости кристаллов.

На основании уравнения Борна были рассчитаны энергии кристаллических решеток большинства соединений, и эти величины оказались довольно значительными, например, для NaCl $\Delta G = 756\text{-}762$ кДж/моль. Эти результаты подтвердили правильность взглядов русской школы химиков на процесс растворения. Кроме модели Борна для расчета энергии кристаллической решетки был предложен термодинамический цикл Габера – Борна, суть которого можно представить следующей схемой для NaCl:





где ΔH_{NaCl} – тепловой эффект разрушения кристаллической решетки NaCl;

ΔH_1 – работа ионизации натрия;

ΔH_2 – энергия сродства электрона к атому хлора;

ΔH_3 – тепловой эффект при конденсации паров натрия;

ΔH_4 – тепловой эффект реакции рекомбинации атомов хлора;

ΔH_5 – тепловой эффект сгорания натрия в токе хлора.

Используя закон Гесса, можно записать:

$\Delta H_{\text{NaCl}} = - \left[\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \right]$, и тогда энергия кристаллической решетки определяется по уравнению $\Delta G = \Delta H_1 - T\Delta S$.

Рассчитанные термодинамическим методом энергии кристаллических решеток веществ показали, что образование ионов требует большой энергии и возражения противников теории Аррениуса были вполне обоснованными.

Энергия сольватации

Энергия сольватации – это выигрыш в энергии, который получается при перенесении одного моля исследуемых ионов из вакуума в данный растворитель или работа, которую надо затратить, чтобы перенести 1 моль иона из одной среды в другую.

Наиболее простая модель для ее определения – метод Борна.

Конечная формула, по которой рассчитывается энергия сольватации:



$$-\Delta G_s = N_A \cdot \frac{Z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (12),$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная одной среды (первой), а ϵ – диэлектрическая постоянная другой среды; $Z_i e$ – заряд иона; r_i – радиус иона

Уравнение (12) также называют уравнением Борна. Рассчитанная по уравнению Борна энергия сольватации для ионов NaCl: $\Delta G_{s(\text{Na}^+)} = 735$ кДж/моль и для $\Delta G_{s(\text{Cl}^-)} = 386$ кДж/моль.

$-\Delta G_{s(\text{NaCl})} = (735 + 386) = 1121$ кДж/моль, а из термодинамического цикла она составляет 768 кДж/моль.

$-\Delta G_{s(\text{NaCl})} \gg$ энергии кристаллической решетки и ее достаточно, чтобы разорвать связь между Na-Cl. Таким образом, процесс растворения электролитов нужно рассматривать как химическое взаимодействие между молекулами растворителя и растворяемого вещества.



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Современная теория растворов электролитов подразделяется на два направления: теорию растворов слабых и сильных электролитов. Для разбавленных растворов слабых электролитов можно использовать основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса. Теория растворов сильных электролитов – это термодинамическая теория Льюиса и теория сильных электролитов Дебая – Хюккеля.

Рассмотрим основные понятия и соотношения термодинамической теории растворов электролитов. Характерной особенностью растворов электролитов является, то, что в смеси молекул растворителя и ионов электролита обязательно существуют ион-ионные и ион-дипольные взаимодействия. Количественной характеристикой раствора любого электролита или неэлектролита является концентрация, однако она не отражает всей сути растворов электролитов и не учитывает электростатические взаимодействия ионов между собой. Поэтому Льюисом в 1905 году было предложено заменить концентрацию во всех термодинамических уравнениях на **активность** – **a** (теория активности Льюиса), которая бы учитывала ион-ионное и ион-дипольное взаимодействия. Используем метод активности для растворов сильных электролитов.

Пусть $M_{v_+} A_{v_-}$ – сильный электролит, тогда для него запишем:



Из условия электронейтральности растворов электролитов для химического потенциала этого электролита можно записать:

$$\mu_s = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (2)$$

$$\text{и } \mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s, \quad (3)$$



где a_s – активность электролита в растворе, тогда химические потенциалы для каждого иона можно записать:

$$\begin{aligned}\mu_+ &= \mu_+^0 + RT \ln a_+ \\ \mu_- &= \mu_-^0 + RT \ln a_-\end{aligned}\quad (4)$$

Подставим эти уравнения в соотношение (2) и получим:

$$\mu_s^0 + RT \ln a_s = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- \mu_-^0 + \nu_- RT \ln a_- \quad (5)$$

В стандартном состоянии: $\mu_s^0 = \nu_+ \mu_+^0 + \nu_- \mu_-^0$, тогда

$$\ln a_s = \nu_+ \ln a_+ + \nu_- \ln a_- \text{ или } a_s = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \quad (6)$$

На практике определить активность отдельных ионов невозможно, поэтому чаще используют среднеионную активность a_{\pm} , как среднегеометрическое из активностей катиона и аниона электролита:

$$a_{\pm} = \left(a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu} \quad (7)$$

Из совместного решения уравнений (6) и (7) получим

$$a_s = (a_{\pm}) \quad (8)$$

Например, для электролита:

$$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ можно записать } a_{\pm(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)} = \left(a_{\text{Cr}^{3+}}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}^3 \right)^{1/5}.$$

Активность зависит от концентрации и можно условно записать $a = f(c)$ или $a = \gamma \cdot c$ (γ – коэффициент активности). В зависимости от концентрации (молярной, моляльной, рациональной и т.д.) активность может быть записана по-разному. Активность катиона и аниона можно выразить следующими соотношениями через моляльную концентрацию:

$$a_+ = \gamma_+ m_+, \quad a_- = \gamma_- m_- ,$$



где γ_+ и γ_- – коэффициенты активности катиона и аниона, m_+ и m_- – моляльности катиона и аниона в растворе электролита.

Для электролита в целом можно записать:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}, \quad (9)$$

где γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности электролита;
 m_{\pm} – среднеионная моляльность раствора электролита.

Среднеионный коэффициент активности электролита (γ_{\pm}) представляет собой средне геометрическое из коэффициентов активности катионов и анионов, а среднеионная моляльность раствора электролита (m_{\pm}) – среднегеометрическое из концентраций катиона и аниона. Тогда можно записать:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (10) \quad \text{или} \quad m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (11)$$

Для 1-1 и 2-2 зарядных электролитов МА $m_{\pm} = m$ (m – общая моляльность раствора).

Для электролита типа M_2A_3 , $m_{\pm} = 2,55 m$. Таким образом, в общем случае средняя моляльность ионов электролита m_{\pm} не равна общей моляльности электролита m .

Для определения активности компонентов нужно знать стандартное состояние раствора. Различают 1-ое и 2-ое стандартные состояния.

В качестве 1-ого стандартного состояния для раствора электролита выбирают чистый растворитель при условии:

$$x_1 = 1, a_1 = 1, \gamma_1 = 1,$$

где x – мольная доля растворителя.

За 2-ое стандартное состояние для сильного электролита в растворе выбирают гипотетический раствор со средней концентрацией ионов электролита равной 1 и со свойствами предельно разбавленного раствора:

$$m_{\pm} = 1; \lim_{m \rightarrow 0} |\gamma_{\pm}, m| \rightarrow 1; a_{\pm, m} = m_{\pm} = 1$$



$$c_{\pm} = 1; \lim_{c \rightarrow 0} |\gamma_{\pm}, c| \rightarrow 1; a_{\pm, c} = c_{\pm} = 1$$

$$x_{\pm} = 1; \lim_{x \rightarrow 0} |\gamma_{\pm}, x| \rightarrow 1; a_{\pm, x} = x_{\pm} = 1$$

В общем a_{\pm} и γ_{\pm} зависят от способа выражения концентрации электролита (m , c , x), т.е.

$$a_{\pm, x} = \gamma_{\pm, x} x_{\pm}; a_{\pm, m} = \gamma_{\pm, m} m_{\pm}; a_{\pm, c} = \gamma_{\pm, c} c_{\pm}, \quad (12)$$

где $x_{\pm} = v_{\pm} x$, $m_{\pm} = v_{\pm} m$, $c_{\pm} = v_{\pm} c$

$$v_{\pm} = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})^{1/v} \quad (13)$$

Для раствора сильного электролита:

$$a_{\pm, x} = a_{\pm, m} 0,001 \cdot M_1 = a_{\pm, c} \frac{0,001 M_1}{\rho_1} \quad (14)$$

$$\gamma_{\pm, x} = \gamma_{\pm, m} (1 + 0,001 m v M_1) = \gamma_{\pm, c} [\rho - 0,001 c (M_2 - v M_1)] \frac{1}{\rho_1}, \quad (15)$$

где M_1 – молярная масса растворителя, M_2 – молярная масса электролита, ρ – плотность раствора, ρ_1 – плотность растворителя. $\gamma_{\pm, x}$ называют рациональным коэффициентом активности $\gamma_{\pm, c}$ и $\gamma_{\pm, m}$ – практические средние коэффициенты активности электролита.

Средний ионный коэффициент активности является важной характеристикой любого раствора электролита и имеет физический смысл. Для его определения рассмотрим перенос заряженной частицы из реальной среды в идеальную. При этом совершается работа, равная разности их химических потенциалов, т.е.

$$A = \mu_{i(\text{реальн})} - \mu_{i(\text{ид})} = \mu_i^0 + RT \ln a_{\pm i} - \mu_i^0 - RT \ln m_{\pm i} =$$

$$= |a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm}| = RT \ln m_{\pm i} + RT \ln \gamma_{\pm} - RT \ln m_{\pm i} =$$

$$= RT \ln \gamma_{\pm i}. \text{ Откуда } A = RT \ln \gamma_{\pm i} \text{ или } \ln \gamma_{\pm i} = \frac{A}{RT} \quad (16)$$



Из уравнения (16) видно, что средний ионный коэффициент активности характеризует работу перехода ионов из реальной среды в идеальную.

Средний ионный коэффициент активности (γ_{\pm}) – для всех электролитов зависит от концентрации: при увеличении концентрации γ_{\pm} уменьшается, причем тем сильнее, чем выше заряд ионов, образующих электролит и достигает минимального значения, а затем возрастает и становится равным и даже большим единицы. Льюисом было изучено влияние различных факторов на средний ионный коэффициент активности и установлено: γ_{\pm} зависит только от концентрации и заряда всех присутствующих ионов, т.е. от ионной силы раствора (I), ионная сила:

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i, \quad (17)$$

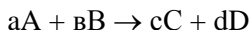
где z_i – заряд иона, c_i – концентрация иона.

Льюисом и Рендалом было установлено эмпирическое правило, известное, как правило ионной силы раствора: *средний ионный коэффициент активности в разбавленных растворах электролитов является функцией только ионной силы раствора и математически записывается:*

$$\lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}, \quad (18)$$

где A – коэффициент пропорциональности. Это правило справедливо при концентрации раствора менее 0,01-0,02 моль/кг, но приближенно им можно пользоваться до концентрации 0,1-0,2 моль/кг.

При постоянной ионной силе раствора средний ионный коэффициент активности (γ_{\pm}) также величина постоянная и поэтому вместо активностей можно использовать концентрации, например:



$$K_d = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{m_C^c m_D^d}{m_A^a m_B^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\lambda_A^a \gamma_B^b} \approx \frac{m_C^c m_D^d}{m_A^a m_B^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\lambda_A^a \gamma_B^b} \approx \text{const}$$

Для поддержания постоянства ионной силы растворов добавляют индифферентный электролит, т.е. электролит, который не взаимодействует с исходными реагентами и продуктами реакции.



ТЕОРИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЕБАЯ – ХЮККЕЛЯ

В 1925 году Дебай и Хюккель (физики) предложили электростатическую теорию сильных электролитов. Ранее согласно модели Аррениуса ионы в растворе рассматривались в виде молекул идеальных газов, находящихся в беспорядочном движении. По теории индийского ученого Гхоша ионы в растворе располагаются в строгом порядке, как и в кристаллической решетке, но на большом расстоянии друг от друга, сохраняя кристаллоподобную структуру. Дебай и Хюккель продолжили идею Гхоша о распределении ионов в растворе с определенным окружением ионами противоположного знака, т.е. ионы располагаются вокруг выбранного центрального иона в виде сферы (ионной атмосферы).

Основные положения теории Дебая – Хюккеля

1. Теория Дебая – Хюккеля исходит из представлений о полной диссоциации электролита, т.е. $\alpha = 1$ (поэтому применима только для сильных электролитов).

2. Распределение ионов в растворе соответствует модели ионной атмосферы, а к распределению ионов в растворе применим принцип Больцмана и между ионами действуют только электростатические силы.

3. Заряд ионов в ионной атмосфере должен быть непрерывным и к нему применимо уравнение Пуассона, связывающее плотность заряда (ρ) с его потенциалом (ψ).

4. Принимается, что диэлектрическая проницаемость растворителя ($\epsilon_{p-ль}$) вблизи иона равна диэлектрической проницаемости раствора (ϵ_{p-p}).

5. Ионы отождествляются с материальными точками и характеризуются только зарядами.

Схематически ионную атмосферу можно представить в виде сферы, (рис. 1); каждый ион может быть центральным ионом с зарядом Ze . Его окружают ионы с противоположным знаком.

Ионная атмосфера имеет ионный радиус $\frac{1}{\chi}$, где χ – толщина



ионной атмосферы. Кроме того, она характеризуется электростатическим потенциалом ψ , который определяется по уравнению: $\psi = \psi_{\text{ц.иона}} + \psi_{\text{ион.атм}}$.

Ионная атмосфера представляет собой размытое электрическое облако с плотностью заряда ρ , которое уменьшается при отдалении от центрального иона.

Важным условием в теории Дебая – Хюккеля является то, что свойства электролитов определяются только электростатическими силами взаимодействия (другие силы не рассматриваются).

Рассмотрим изменение химических потенциалов (μ) в идеальной и реальной системах. Пусть μ_i в реальной системе, $\mu_i^{\text{ид}}$ в идеальной системе.

Для них можно записать:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i$$

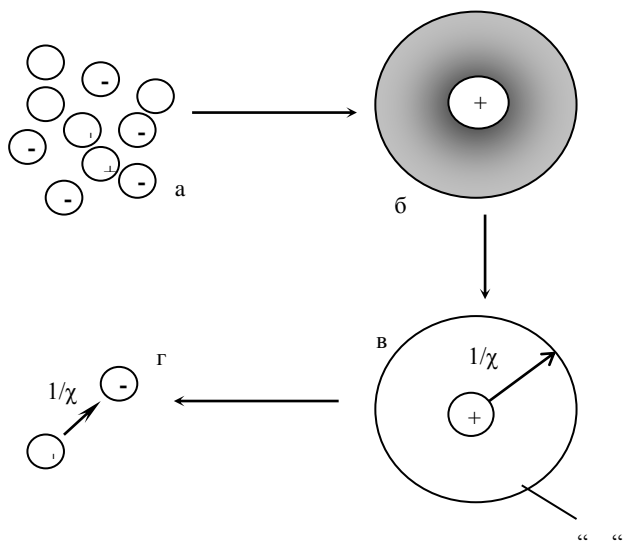


Рис. 1. Распределение зарядов в ионной атмосфере:
а – в реальной ионной атмосфере; б – в модели с размазанным зарядом;
в – в модели сферического конденсатора; г – при замене ионной атмосферы отдельным ионом



Для того чтобы перенести ионы из реальной в идеальную среду, надо совершить работу, равную ΔG :

$$\mu_i - \mu_i^{\text{ид}} = \Delta G = -A_{\text{max}}$$

$$\Delta G = \mu_i^0 + RT \ln m_i + RT \ln \gamma - \mu_i^0 - RT \ln m_i = RT \ln \gamma_i$$

Из этого получаем:

$$\ln \gamma_i = \frac{\Delta G}{RT} \quad (1)$$

Так как $\Delta G = \frac{N_A}{2} z_i e \psi$, тогда

$$\ln \gamma_i = \frac{N_A}{2RT} z_i e \psi = \frac{z_i e}{2kT} \psi, \quad (2),$$

где k – константа Больцмана $\frac{R}{N_A} = k$.

Используя уравнение Пуассона, Дебай и Хюккель определили, что $\psi = -\frac{ze}{\epsilon} \chi$, χ – толщина ионной атмосферы. Подставив значение ψ в уравнение (2), получаем:

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2}{2k\epsilon T} \cdot \chi \quad (3)$$

Из анализа зависимости заряда от потенциала и, используя оператор Лапласа, Дебай и Хюккель нашли толщину ионной атмосферы:

$$\chi = \sqrt{\frac{4\pi^2 e^2}{\epsilon k T} \sum n_i z_i^2} \quad (4)$$



Преобразуем эту формулу следующим образом:

$$\begin{aligned}\chi &= \sqrt{\frac{4\pi^2 e^2}{\epsilon kT} \sum n_i z_i^2} = |n_i = N_A c_i| = \sqrt{\frac{4\pi^2 e^2 2}{\epsilon kT 2} \sum N_A c_i z_i^2} = \\ &= \sqrt{\frac{8\pi^2 e^2 N_A}{\epsilon kT} \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2} = \sqrt{\frac{8\pi^2 e^2 N_A}{\epsilon kT}} \sqrt{I}\end{aligned}\quad (5)$$

Уравнение (5) подставляем в уравнение (3) и получаем:

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2}{2\epsilon kT} \sqrt{\frac{8\pi^2 e^2 N_A}{\epsilon kT}} \sqrt{I} = -A\sqrt{I}\quad (6)$$

$\ln \gamma_i = -A\sqrt{I}$, где A – включает в себя все константы.

Перейдя $\gamma_i \rightarrow \gamma_{\pm}$ и $\ln \rightarrow \lg$, учитывая принцип электронейтральности $z_+ m_+ = z_- m_-$, получаем:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A\sqrt{I}\quad (7),$$

Это первое приближение Дебая – Хюккеля, где $A = \frac{1,823 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^{3/2}}$,

для водных растворов при 298K и $\epsilon = 78,4$, $A = 0,508$.

Для 1-1 зарядных электролитов область применения уравнения (7): концентрация 0,01-0,001m, ионная сила $I = 0,01-0,001$. В первом приближении Дебая – Хюккеля не учитывается влияние размеров ионов, а с увеличением концентрации это влияние особенно ощутимо.

Чтобы расширить область применения этой теории для более концентрированных растворов Дебай и Хюккель предложили второе приближение, в котором учитываются размеры ионов:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| A\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}},\quad (8)$$



где a – размер иона, или то минимальные расстояние, на которое они подходят при взаимодействии (сумма их ионных радиусов); B – постоянная величина, для водных растворов $B \approx 0,33 \cdot 10^8$.

Второе приближения Дебая – Хюккеля можно применять уже в области концентраций $m = 0,01-0,1$ и $I = 0,01-0,1$.

В дальнейшем эти два приближения были дополнены третьим приближением, которое учитывает поляризуемость ионов и диэлектрическую проницаемость раствора:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}} + C I,$$

где C – коэффициент, который учитывает поляризуемость и диэлектрическую проницаемость раствора.

Третье приближение применимо в области концентрации $m = 0,1-1,0$ $I = 0,1-1,0$.

Теория сильных электролитов Дебая – Хюккеля является чисто физической, учитывающей только электростатическое взаимодействие между ионами и не рассматривающей другие силы взаимодействия, например, ион-дипольное взаимодействие между ионом и растворителем. Однако, этой теорией с успехом пользуются в области малых концентраций растворов электролитов для расчета коэффициентов активности.



ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Способность веществ проводить электрический ток называется электропроводностью. Электролиты, подобно проводникам I рода (металлам), оказывают некоторое сопротивление прохождению через них электрического тока. Это объясняется тем, что каждый ион в растворе электролита окружен молекулами растворителя и ионной атмосферой, т.е. ионами, имеющими заряд, противоположный заряду этого иона, называемого центральным.

Под действием приложенного к погруженным в раствор электродам электрического напряжения ионы электролита в растворе начинают перемещаться, т.е. через раствор начинает идти электрический ток. При движении в растворе ионы испытывают тормозящее действие как со стороны молекул растворителя, так и со стороны расположенных вблизи ионов – ионной атмосферы. Тормозящее действие молекул растворителя в отсутствие ионной атмосферы может быть уподоблено силам трения, действующим на недеформируемый шарик, перемещающийся в сплошной вязкой среде.

Тормозящее действие ионной атмосферы, заряд которой противоположен по знаку и равен по величине заряду движущегося центрального иона обуславливается релаксационным и электрофоретическим эффектами торможения.

Естественно, что все тормозящие движение ионов эффекты зависят от концентрации раствора, которая влияет на строение ионной атмосферы, и в целом эти эффекты вызывают сопротивление раствора электролита.

Сопротивление раствора электролита (R) прямо пропорционально межэлектродному расстоянию (l) и обратно пропорционально его поперечному сечению (S):

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (1),$$



где ρ – коэффициент пропорциональности, который зависит от природы раствора электролита и называется его удельным сопротивлением.

Величина, обратная сопротивлению, называется электропроводностью (L) и измеряется в Ом^{-1} :

$$L = \frac{1}{R} \quad (2)$$

Важной характеристикой электропроводности является *удельная электропроводность* χ , которая определяется соотношением:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (3)$$

Физический смысл χ в системе СИ определяется, как электропроводность объема раствора электролита, заключенного между двумя параллельными электродами площадью в 1 м^2 на расстоянии 1 м ; ее размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, где $\text{Ом}^{-1} = \text{См}$ (См – Сименс).

На практике очень трудно измерить величины l и S при определении удельной электропроводности растворов. Однако отношение l/S можно легко определить, измерив сопротивление раствора, удельная электропроводность которого известна. Отношение l/S носит название постоянной ячейки и обозначается через K . Тогда

$$\frac{l}{S} = \frac{R}{\rho} = R\chi = K$$

Откуда

$$\chi = \frac{K}{R} \quad (4)$$



Постоянная ячейки показывает, во сколько раз сопротивление столба раствора, находящегося между электродами, больше или меньше удельного сопротивления.

Таким образом, для определения удельной электропроводности на практике пользуются уравнением (4), для чего заранее определяют K , затем измеряется сопротивление (R) исследуемого раствора электролита.

Удельная электропроводность растворов электролитов зависит от их концентрации. При малых концентрациях число ионов в 1 см^3 раствора мало и, так как ток переносится ионами, мала удельная электропроводность растворов. По мере роста концентрации увеличивается и число ионов в 1 см^3 раствора, и, соответственно, возрастает удельная электропроводность. Однако при достижении определенных концентраций удельная электропроводность начинает уменьшаться в случае сильных электролитов из-за усиления торможения ионов за счет релаксационного и электрофоретического эффектов, а в случае слабых электролитов – из-за уменьшения степени диссоциации (рис. 1).

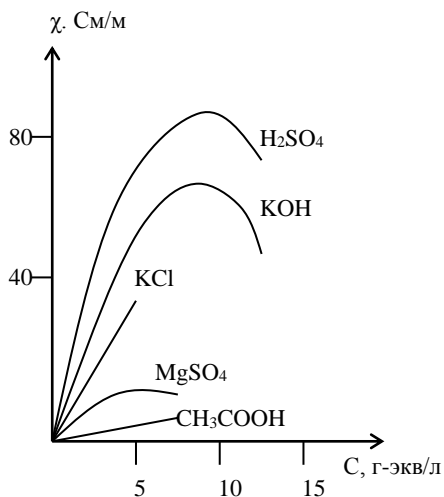


Рис. 1. Зависимость электропроводности от концентрации для ряда электролитов



Так как электропроводность электролитов обусловлена перемещением ионов в растворе, то величина удельной электропроводности зависит при неизменной валентности ионов и скорости их движения, еще и от температуры. Зависимость удельной электропроводности от температуры описывается уравнением:

$$\chi_t = \chi_{25}[1 + \alpha(t-25)], \quad (5)$$

где χ_t – удельная электропроводность электролита при температуре t ;

χ_{25} – удельная электропроводность электролита при 25 °С;

α – температурный коэффициент.

Для бинарного одно-одновалентного сильного электролита при постоянной температуре зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита выражается уравнением:

$$\chi = \frac{CF(u_k + u_a)}{1000}, \quad (6)$$

где F – число Фарадея;

C – концентрация раствора, г-экв/л;

u_k и u_a – абсолютные скорости движения катионов и анионов при градиенте потенциала в 1В/м.

Чаше это уравнение принято записывать в форме:

$$\chi = \frac{C}{1000}(\lambda_k + \lambda_a), \quad (7)$$

где $\lambda_k = F \cdot u_k$, $\lambda_a = F \cdot u_a$ – величины, называемые подвижностями катиона и аниона.

Зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита оказывается гораздо более сложной, что можно заключить из уравнения (7), поскольку с изменением концентрации изменяется подвижность ионов.

Согласно теории сильных электролитов, уравнение (7) следует записывать таким образом:



$$\chi = \frac{Cf_{\lambda}}{1000}(\lambda_{\kappa} + \lambda_{\alpha}), \quad (8)$$

где f_{λ} – коэффициент электропроводности.

В случае же слабых электролитов

$$\chi = \frac{C\alpha}{1000}(\lambda_{\kappa} + \lambda_{\alpha}), \quad (9)$$

где α – степень диссоциации.

В электрохимии часто пользуются понятием эквивалентной (или молярной, если концентрация электролита выражена в моль/л) электропроводности, впервые введенным Р. Ленцем.

Эквивалентная (молярная) электропроводность (λ) есть электропроводность 1 г-эquiv (или 1 моль) растворенного электролита, помещенного между электродами, расположенными на расстоянии 1 м.

Очевидно, что при данной концентрации C эквивалентная электропроводность выражается следующим образом:

$$\lambda_C = \frac{\chi}{C} \cdot 1000 \quad (10)$$

или

$$\lambda_V = \chi \cdot 1000 \cdot V,$$

где V – разведение раствора, и

$$\lambda_C = f_{\lambda}(\lambda_{\kappa} + \lambda_{\alpha}) \quad (11).$$

При бесконечном разбавлении раствора коэффициент электропроводности приближается к единице, т.е.

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\kappa, \infty} + \lambda_{\alpha, \infty}, \quad (12),$$



где λ_{∞} – эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разбавлении, $\lambda_{к,\infty}$ и $\lambda_{а,\infty}$ – подвижности ионов в бесконечно разбавленном растворе, тогда для сильных электролитов:

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}} \quad (13)$$

Аналогично уравнению (9) для слабых электролитов:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}} \quad (14)$$

Соотношение между λ и χ (в уравнение (10)) может меняться в зависимости от выбора единиц измерения концентрации, если λ выражена в См·м²/моль, χ – См/м, разведение – м³/моль, C – моль/м³, то в общем виде $\lambda = \chi/C$.

Зависимость эквивалентной электропроводности от температуры выражается уравнением, аналогичным уравнению (5), так как эквивалентная электропроводность прямо пропорциональна удельной, и записывается следующим образом:

$$\lambda_t = \lambda_{25}[1 + \alpha(t-25)] \quad (15)$$

Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации раствора также оказывается сложной, но для не очень концентрированных растворов бинарных сильных электролитов она часто подчиняется одному из следующих эмпирических уравнений:

$$\lambda_c = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}, \quad (16)$$

$$\lambda_c = \lambda_{\infty} - B\sqrt[3]{C}, \quad (17)$$

где A и B – некоторые постоянные.

В общем случае эквивалентная электропроводность растет с разбавлением раствора: для слабых электролитов – вследствие



роста степени диссоциации, для сильных – в результате уменьшения межйонного взаимодействия и, следовательно, увеличения подвижности ионов.

При бесконечно большом разбавлении ($C \rightarrow 0$) эквивалентная электропроводность достигает максимальной величины, называемой предельной электропроводностью (λ_{∞}), (см. рис. 2).

Предельная электропроводность, как это следует из уравнения (12), равна сумме электропроводностей отдельных ионов в бесконечно разбавленном растворе (закон о независимости движения ионов Кольрауша).

Физический смысл закона Кольрауша (уравнение 12): при бесконечном разбавлении катионы и анионы переносят электрический ток независимо друг от друга. Этот закон приближенно может быть распространен и на более концентрированные растворы сильных электролитов (для большинства солей до 0,01 г-экв/л, а для кислот и оснований до 0,001 г-экв/л).

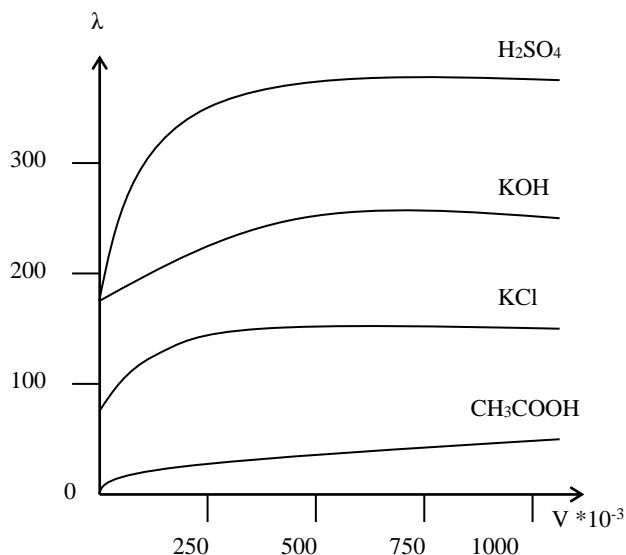


Рис. 2. Изменение эквивалентной электропроводности с разведением для ряда электролитов



Для определения предельной эквивалентной электропроводности сильных электролитов пользуются уравнением (16), так называемым, вторым законом Кольрауша. Для этого определяют значения электропроводности при убывающих весьма малых концентрациях электролита. Полученные данные наносят на график зависимости $\lambda_c = f(\sqrt{C})$ и проводят линейную экстраполяцию до нулевой концентрации. Таким образом, получается прямая, отсекающая на оси ординат отрезок, который и соответствует значению λ_∞ . Этот метод пригоден для концентраций не выше 0,003 г-экв/л. Для более концентрированных растворов (0,5 г-экв/л и более) нужно пользоваться уравнением (17).

Для слабых электролитов этот метод неприменим, так как полная их диссоциация достигается лишь при очень низких концентрациях (работать с подобными растворами неудобно).

Величина λ_∞ для слабых электролитов может быть приближенно подсчитана с помощью правила Оствальда – Вальдена, согласно которому

$$\lambda_\infty = \lambda_c + nV_c, \quad (18)$$

где n – произведение валентностей аниона и катиона;

V_c – постоянная, зависящая от концентрации электролита.

Ниже приведена зависимость величины V_c от концентрации раствора:

1/C, л/г-экв	32	64	128	256	512	1024
V_c	13	10	8	6	4	2,5

Для слабых электролитов величина λ_∞ определяется также с помощью закона Кольрауша (12), если эквивалентные электропроводности ионов при бесконечном разбавлении известны из табличных данных.

Эти величины чаще всего приводятся для температуры 25 °С (или 18 °С), поэтому, прежде чем ими пользоваться, необходимо произвести пересчет с поправкой на температуру опыта по формуле (15).

Вычислив значения λ_∞ и λ для слабого электролита, можно рассчитать его степень диссоциации по уравнению (14) и по закону разбавления Оствальда:



$$K_c = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad (19)$$

или через электропроводности:

$$K_c = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)} \quad (20)$$

определить его константу диссоциации (K_c).

Так как для слабых электролитов $\alpha \ll 1$, то из уравнения (19) $K_c = \alpha^2 C$, откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{C}} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \quad (21)$$

Из последнего соотношения следует, что $\lambda = \lambda_\infty \sqrt{\frac{K_c}{C}}$, а в логарифмической форме эта зависимость имеет следующий вид:

$$\lg \lambda = \lg \lambda_\infty + \frac{1}{2} \lg K_c - \frac{1}{2} \lg C \quad (22)$$

Так как для слабых электролитов λ_∞ и K_c – величины постоянные, то график зависимости $\lg \lambda = f(\lg C)$ будет линейным с угловым коэффициентом, равным $\frac{1}{2}$. Уравнение (20) можно преобразовать и представить в виде:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_\infty} + \frac{\lambda C}{K_c \lambda_\infty^2}, \quad (23)$$

и тогда зависимость $\frac{1}{\lambda} = f(\lambda C)$ будет выражена прямой с тангенсом угла наклона, равным $\frac{1}{K_c \lambda_\infty^2}$.



Величину λ_{∞} находят экстраполяцией линейной зависимости на нулевую концентрацию, а K_d рассчитывают по уравнению:

$$K_c = \frac{1}{\lambda_{\infty}^2 \cdot \operatorname{tg} \alpha} \quad (24)$$

Отношение эквивалентной электропроводности сильных электролитов при данной концентрации к предельной эквивалентной электропроводности называется коэффициентом электропроводности f_{λ} и отражает межмолекулярное взаимодействие:

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{\lambda^{+} + \lambda^{-}}{\lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}} \quad (25)$$

Величина f_{λ} зависит от заряда ионов: для одно-одновалентного (1-1) электролита в 0.1н растворе $f_{\lambda} \approx 0.8$, для одно-двухвалентных (1-2) – $f_{\lambda} \approx 0.75$, для двух-двухвалентных (2-2) – $f_{\lambda} \approx 0.4$.

Удельная и эквивалентная (молярная) электропроводности растворов электролитов играют важную роль в электрохимических исследованиях. Измерение электрической проводимости растворов электролитов производят при помощи моста Кольрауша, питаемого переменным током высокой частоты, устройство которого подробно описано во всех практикумах по физической химии.

Кондуктометрия.

Кондуктометрические методы исследования

Измерение электропроводности растворов электролитов называют кондуктометрией. Методы исследования, проводимые с помощью измерения электропроводности, называются кондуктометрическими методами.

Кондуктометрические методы широко применяются в практических и теоретических исследованиях. В электрохимических процессах, а именно, при электролизе, необходимо знать величину электропроводности системы, ибо затрата электрической энергии при электролизе зависит от достаточности электрической проводимости растворов электролитов, используемых при электрохимических процессах.



Кондуктометрические методы применяются в химическом анализе. Преимущество кондуктометрического метода анализа по сравнению с химическими заключается в том, что для проведения анализа требуется мало времени, один и тот же раствор можно подвергать анализу многократно (т.к. при измерении электропроводности состав раствора не изменяется), а также можно исследовать окрашенные или мутные растворы (особенно при кондуктометрическом титровании).

Кондуктометрическим методом определяют неизвестное количества вещества в растворе. Для этого пользуются заранее полученной калибровочной кривой, представляющей зависимость электрической проводимости исследуемого вещества от его концентрации.

Кондуктометрическим методом с большой точностью определяют количества малорастворимых веществ в растворе. Для этого измеряют электропроводность насыщенного раствора исследуемого вещества, затем принимая насыщенный раствор бесконечно разбавленным (из-за малой растворимости рассчитывают эквивалентную электропроводность раствора по закону Кольрауша $\lambda_{\infty} = \lambda_{+, \infty} + \lambda_{-, \infty}$). Исходя из взаимосвязи между измеренной удельной электропроводностью и рассчитанной эквивалентной электропроводностью (уравнение 10), определяют концентрацию, значит и растворимость вещества.

$$C = \frac{(\chi_{p-pa} - \chi_{H_2O}) \cdot 1000}{\lambda_{\infty,+} + \lambda_{\infty,-}}$$

Кондуктометрическое титрование. Метод кондуктометрического титрования основан на изменении электропроводности раствора одного электролита по мере прибавления к нему раствора другого электролита.

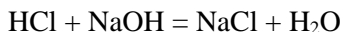
Так как величина электропроводности растворов электролита зависит от концентрации и электропроводности отдельных ионов:

$$1000\chi = \sum Z_i C_i U_i \quad (26),$$

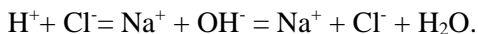
то метод кондуктометрического анализа может быть применен к изучению процессов, сопровождающихся изменением числа и природы ионов в растворе.



Если, например, к раствору кислоты добавлять постепенно раствор щелочи, то электропроводность смеси сначала будет уменьшаться, потому что ион водорода, имеющий большую подвижность ($U_{H^+} = 349,8$ при $T = 298K$), замещается менее подвижным катионом основания ($U_{Na^+} = 50$):



или в ионной форме:



Когда кислота полностью нейтрализована, дальнейшее прибавление щелочи вызывает увеличение электропроводности, объясняемое тем, что в растворе появляется избыток ионов гидроксидов OH^- , также имеющих большую электропроводность ($U_{OH^-} = 198,3$). Электропроводность воды при этом не принимают во внимание, так как она ничтожно мала (рис. 3).

Возможны три варианта изменений электропроводности до достижения эквивалентной точки:

- 1) электропроводность смеси уменьшается;
- 2) электропроводность смеси остается постоянной;
- 3) электропроводность смеси медленно увеличивается.

1. Иллюстрацией первого случая могут служить реакции нейтрализации сильных кислот и сильных оснований (рис. 3). Особый ход кривых титрования в этом случае объясняется аномально большой подвижностью OH^- и H^+ – ионов.

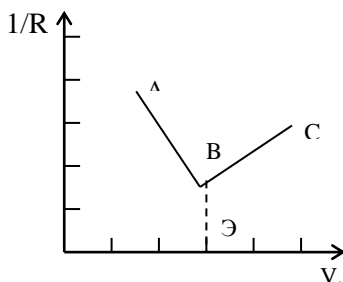


Рис. 3. Кривые кондуктометрического титрования для реакции нейтрализации сильных кислот и оснований

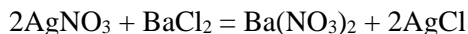


При титровании по мере прибавления титранта измеряют электропроводность раствора. Точку эквивалентности (точка Э) находят графически как точку пересечения двух прямых АВ и ВС, получаемых в том случае, если откладывать на оси ординат удельную электропроводность смеси, а на оси абсцисс – концентрацию прибавленного титранта.

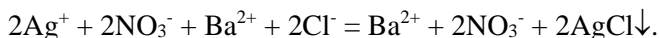
Линия АВ характеризует суммарную электропроводность кислоты и образующейся при добавлении щелочи соли. Линия ВС отвечает сумме электропроводностей образовавшейся после нейтрализации соли и добавляемого в раствор избытка щелочи.

Из-за того, что при кондуктометрическом титровании точка эквивалентности находится графически, измерения вблизи ее не имеют такого решающего значения, как при химическом или потенциометрическом титровании. Это позволяет с успехом применять кондуктометрическое титрование там, где обычное химическое или потенциометрическое титрование не дают надежных результатов (например, при титровании очень слабых кислот и оснований, при реакциях осаждения и т.п.).

2. Второй возможный случай, когда добавление титранта практически не изменяет электропроводности, иллюстрируется реакциями осаждения типа



или



Здесь ион серебра, подвижность которого $U_{\text{Ag}^+} = 62$, замещается ионом бария с подвижностью $U_{1/2\text{Ba}^{2+}} = 63,7$. Благодаря близости электропроводностей этих ионов суммарная электропроводность остается постоянной вплоть до точки эквивалентности, и график титрования имеет вид, изображенный на рис. 4. Аналогичные результаты могут быть получены, если при титровании образуется прочный комплекс. Однако растворимость осадка (или диссоциация комплекса), и другие помехи ведут к тем большим ошибкам при титровании, чем больший угол



образуется прямыми АВ и ВС. Чтобы уменьшить этот угол, стремятся выбирать в качестве реагента такой ион, который имеет наименьшую электропроводность. Поэтому чаще всего в качестве реагентов используют соли лития ($U_{Li^+} = 38,7$) или натрия ($U_{Na^+} = 50,1$) при определении катионов или ацетаты ($U_{CH_3COO^-} = 41$) при определении анионов. В этом случае кривая титрования имеет вид А'ВС.

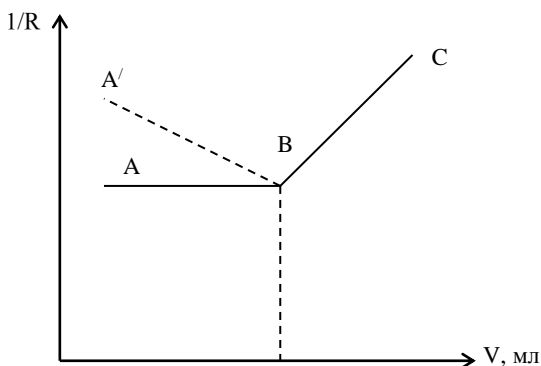
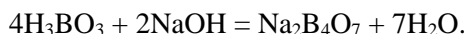


Рис. 4. Кривые кондуктометрического титрования для реакции осаждения

Усложняется титрование и в тех случаях, когда скорость образования осадка мала. Тогда рекомендуется добавлять к титруемому раствору 30–40% спирта, что заметно ускоряет скорость осаждения.

Метод кондуктометрического анализа вовсе неприменим, если титруемая соль слабо диссоциирована или если образующийся осадок адсорбирует ионы из раствора.

3. Третий случай – возрастание электропроводности смеси до достижения точки эквивалентности – наиболее характерен при титровании слабо диссоциированных кислот и оснований, например, при титровании борной кислоты едким натром:



Здесь первоначальная электропроводность разбавленного раствора борной кислоты вследствие ее слабой диссоциации весьма незначительна. По мере добавления щелочи образуется хорошо диссоциирующая соль $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, благодаря чему электропроводность растет (рис. 5).

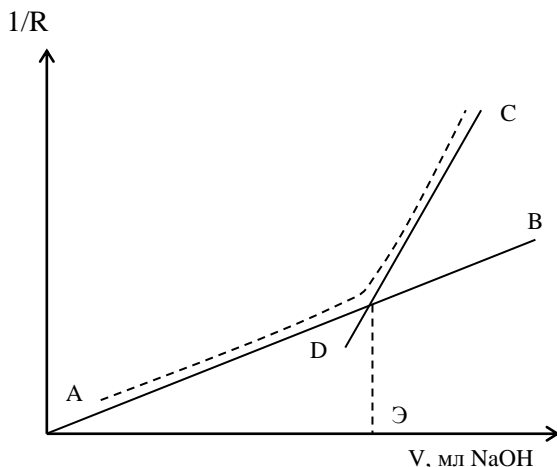


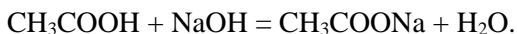
Рис. 5. Кривые кондуктометрического титрования слабых кислот сильными основаниями

После достижения эквивалентной точки кривая поднимается более круто из-за большой подвижности добавляемых OH^- -ионов. На рис. 5 отложены также экспериментальные точки, которые вблизи точки эквивалентности ложатся на кривую, не дающую точку излома (пунктирная линия). Поэтому для нахождения точки эквивалентности следует продолжить солевую линию OB и линию реагента CD до пересечения, отбросив точки, выпадающие вследствие гидролиза.

Опыт показывает, что кондуктометрическое титрование слабых кислот становится возможным, если их константы диссоциации не превышают для $0,1\text{N}$ раствора 10^{-10} , для $0,01\text{N}$ раствора 10^{-9} , для $0,001\text{N}$ раствора 10^{-8} , так как форма кривых титрования слабых кислот сильно зависит от их концентрации и константы диссоциации.



При титровании не очень слабых кислот (например, уксусной кислоты) электропроводность смеси будет уменьшаться вследствие нейтрализации слабой кислоты и одновременно возрастать в результате образования продукта реакции – хорошо диссоциированной соли – уксуснокислого натрия:



При этом линия нейтрализации AD сильно искривляется (рис. 6) и вместо резкой точки излома наблюдается пологий минимум. Здесь определение точки эквивалентности, да и то приближенное, возможно лишь путем продолжения солевой линии до пересечения с линией реагента.

Гораздо проще подавить диссоциацию уксусной кислоты, добавляя в раствор этиловый спирт, и титровать ее как обычную очень слабую кислоту типа борной.

Помимо титрования чистых растворов, кондуктометрический метод может быть распространен также и на смеси сильных и слабых кислот (или оснований). Этот случай представляет собой комбинацию случаев титрования сильной и слабой кислоты, а кривая титрования имеет две точки излома: первая из них (B) соответствует эквивалентной точке сильной кислоты, вторая (C) слабой (рис. 7).

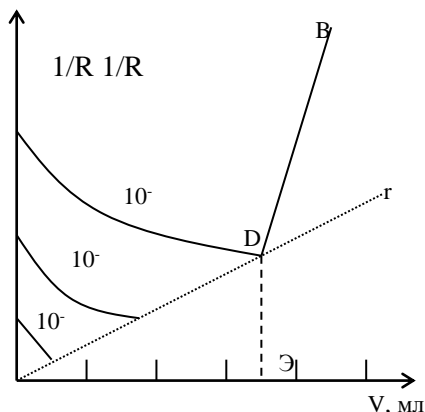


Рис. 6. Титрование уксусной кислоты раствором едкого натра

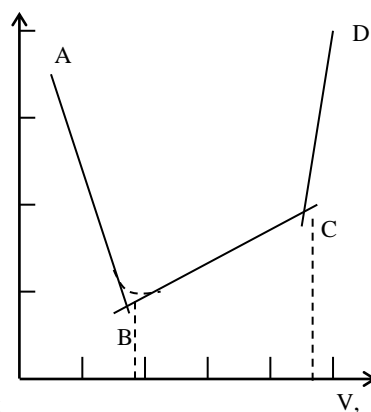
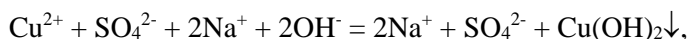


Рис. 7. Кривые кондуктометрического титрования смеси сильной и слабой кислот



Первая точка излома обычно бывает выражена недостаточно резко, так как при приближении к ней начинает титроваться слабая кислота, что влечет за собой возрастание электропроводности по солевой линии слабой кислоты. В том случае, когда искривление линии нейтрализации сильной кислоты (кривая АВ) очень велико, рекомендуется вести титрование в присутствии этилового спирта, подавляющего диссоциацию слабой кислоты.

Другим примером кондуктометрического титрования смеси электролитов может служить титрование смеси серной кислоты и сульфата меди щелочью. В этом случае сначала происходит нейтрализация кислоты, вследствие чего электропроводность раствора сильно понижается. Затем свободная щелочь реагирует с сульфатом меди с образованием осадка гидроокиси $\text{Cu}(\text{OH})_2$:



при этом электропроводность изменяется незначительно, так как подвижность ионов натрия ($U_{\text{Na}^+} = 50,1$) незначительно отличается от подвижности ионов меди ($U_{1/2\text{Cu}^{2+}} = 56$). После осаждения меди избыточная щелочь обуславливает резкое возрастание электропроводности раствора.



ОСНОВЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ОНЗАГЕРА. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Эквивалентная (молярная) электрическая проводимость растворов электролитов зависит от двух факторов: от степени диссоциации для слабых электролитов и от электростатического взаимодействия между ионами в растворах сильных электролитов.

С увеличением концентрации электролита в растворе уменьшается степень диссоциации и увеличивается электростатическое взаимодействие ионов, что и приводит к уменьшению электрической проводимости.

Известно, что удельная электрическая проводимость (χ) определяется концентрацией ионов в растворе (C), степенью диссоциации (α) и подвижностями ионов (U_+ и U_-) т.е.

$$\chi = \alpha \cdot c \cdot F(U_+ + U_-), \quad F - \text{число Фарадея} \quad (1)$$

С другой стороны, эквивалентная электрическая проводимость (λ) равна

$$\lambda = \chi \cdot V = \frac{\chi}{c} \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2), получаем что

$$\lambda = \alpha F(U_+ + U_-) \quad (3)$$

При бесконечном разбавлении $\lambda \rightarrow \lambda_\infty$ и $\alpha \rightarrow 1$, тогда

$$\lambda_\infty = F(U_+^\infty + U_-^\infty) \quad (4)$$

Отношение уравнений (3) и (4):

$$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha \frac{(U_+ + U_-)}{(U_+^\infty + U_-^\infty)},$$



откуда

$$\lambda = \lambda_{\infty} \alpha f_{\lambda} ,$$

где $f_{\lambda} = \frac{(U_+ + U_-)}{(U_+^{\infty} + U_+^{\infty})}$ называется коэффициентом электрической проводимости. Для растворов сильных электролитов $\alpha = 1$, следовательно

$$\lambda = \lambda_{\infty} f_{\lambda} , \quad (5)$$

а для растворов слабых электролитов $f = 1$, тогда

$$\lambda = \alpha \lambda_{\infty} \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) видно, что электрическая проводимость сильных электролитов зависит от коэффициента электропроводности, а для растворов слабых электролитов от степени диссоциации.

Для растворов сильных электролитов эквивалентная электрическая проводимость линейно зависит от квадратного корня из концентрации электролита. Эта зависимость выражается эмпирическим уравнением Кольрауша:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{c} , \quad (7)$$

где A – эмпирическая постоянная величина. Такая зависимость получила обоснование в теории электрической проводимости Онзагера и явилась подтверждением правильности теории сильных электролитов Дебая – Хюккеля.

Рассмотрим, почему электрическая проводимость сильных электролитов зависит от концентрации таким образом (т.е. с ростом концентрации эквивалентная электропроводимость линейно падает). Причиной, вероятно, являются силы, тормозящие движение заряженных частиц в электрическом поле, с ростом концентрации эти силы также увеличиваются. Этими силами являются релаксационный и электрофоретический эффекты торможения.



Эффект релаксации (или асимметрии)

Каждый ион в растворе, согласно теории Дебая – Хюккеля, окружен ионной атмосферой. Под действием электрического поля центральный ион начинает двигаться и выходит из ионной атмосферы, на пути иона вновь образуется ионная атмосфера, затем ион опять выходит из вновь образовавшейся ионной атмосферы и т.д. При этом позади иона противоионов становится больше, симметрия ионной атмосферы нарушается, и в результате электростатического притяжения центрального иона происходит торможение его движения. Это торможение называется релаксационным эффектом или эффектом асимметрии и обозначается как A_p . Время в течение, которого образуется новая ионная атмосфера, называется временем релаксации.

Электрофоретический эффект

Под действием электрического тока противоионы, находящиеся в ионной атмосфере центрального иона перемещаются в противоположную сторону вместе с сольватирующими их молекулами растворителя, что создает силу трения между центральным ионом и его ионной атмосферой. Как всякое трение, это уменьшает движение ионов, которое называется электрофоретическим эффектом торможения и обозначается как A_s .

Используя теорию сильных электролитов Дебая – Хюккеля и учитывая влияние релаксационного и электрофоретического эффектов на величину электрической проводимости для разбавленных растворов 1-1 зарядных электролитов, Онзагер предложил следующее уравнение:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A_s + A_p \lambda_{\infty}) \sqrt{c}, \quad (8)$$

которое называется уравнением Дебая – Хюккеля – Онзагера, где A_s – электрофоретический, A_p – релаксационный эффект.

$$A_s = \frac{82,4}{(\epsilon T)^{1/2} \eta}, \quad (9)$$



$$A_p = \frac{8,20 \cdot 10^{-5}}{(\varepsilon T)^{3/2}}, \quad (10)$$

где η – вязкость раствора электролита, ε – диэлектрическая проницаемость растворителя. Для водного раствора при 298 К, когда $\varepsilon = 78,3$ и $\eta = 8,94$ Па·с, уравнение Дебая – Гюккеля – Онзагера для одно-одновалентного электролита примет вид:

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

Уравнение Онзагера дает теоретическое обоснование эмпирической формулы (уравнение 7) Кольрауша (где $A = (A_s + A_p \lambda_{\infty})$) и хорошо согласуется с теорией сильных электролитов Дебая и Хюккеля в области разбавленных растворов. Правильность суждений Онзагера подтверждается эффектом Вина и эффектом Дебая – Фалькенгагена.

Эффект Вина

При наложении электрического поля с большой напряженностью порядка 20–40 мВ/м ионы начинают двигаться с очень большой скоростью и $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$.

Это объясняется тем, что скорость достигает ~ 1 м/с и при этом новая ионная атмосфера не успевает образоваться и ионы движутся как бы освобожденными от нее, т.е. в этом случае отсутствуют и электрофоретический, и релаксационный эффекты, тогда из уравнения (8) следует, что $\lambda = \lambda_{\infty}$.

Эффект Дебая – Фалькенгагена

Этот эффект был предсказан Дебаем и Хюккелем, а осуществлен был Фалькенгагеном. При очень высоких частотах колебаний переменного тока (10^9 кОм/с) ионная атмосфера не успевает разрушаться, ее симметрия не нарушается, т.е. отсутствует релаксационный эффект, но при этом электрофоретический эффект торможения остается. Поэтому $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$, но $\lambda \neq \lambda_{\infty}$.



Таким образом, наличие ионной атмосферы было блестяще доказано работами Вина, Дебая, Фалькенгагена.

При концентрациях выше 0,001 моль/л наблюдается отклонение от закона Дебая – Хюккеля – Онзагера. Для описания эквивалентной электропроводности в области концентрации <0,1 моль/л широкое распространение получила полуэмпирическая формула Шидловского:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - \frac{\lambda + 2A_3\sqrt{c}}{1 - A_p\sqrt{c}} + B \cdot c \quad (11)$$

Физический смысл коэффициента $B_{ш}$ еще не ясен; первое слагаемое для водных растворов должно быть постоянным (const), но оно изменяется линейно с изменением концентрации, и поэтому применяют второе слагаемое для компенсации первого. Часто вместо формулы Шидловского используют другое уравнение, называемое уравнением Робинсона – Стокса:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - \frac{(2A_3 + \lambda_{\infty}A_p)\sqrt{c}}{1 - aB\sqrt{c}}, \quad (12)$$

где B – коэффициент, a – также подбирается эмпирически, но имеет определенный физический смысл: минимальное расстояние, на которое могут сближаться центры катионов и анионов в растворе электролита. Это уравнение в принципе аналогично второму приближению в теории Дебая – Хюккеля.

Современные теории электропроводности для концентрированных растворов сильных электролитов более сложные, которые учитывают все виды взаимодействия: ион-ионные, ион-дипольные и другие.

При описании электропроводимости слабых электролитов необходимо учитывать лишь ту часть электролита, которая диссоциирована на ионы.

Для них можно записать в случае 1-1 зарядных электролитов уравнение Онзагера – Дебая – Хюккеля в следующем виде:

$$\lambda = \alpha\lambda_{\infty} - \alpha(2A_3 + A_p\lambda_{\infty})\sqrt{\alpha c} \quad (13)$$



Из этой формулы видно, что только в области очень низких концентраций, когда можно пренебречь вторым составляющим, выполняется уравнение Аррениуса: $\lambda = \alpha\lambda_{\infty}$.

Необходимо знать, что ион-ионное взаимодействие в случае диффузии и в условиях электропроводности отличается друг от друга, а именно во первых, в случае диффузии все ионы движутся в одну сторону и A_z и A_p – редко ослабевают движение ионов, а в случае электропроводности катионы и анионы движется в противоположные стороны и эффекты торможения (A_z и A_p) более сильны; во вторых, в процесс диффузии катионы и анионы движутся с одинаковыми скоростями, а в случае электропроводности – их скорости разные.

Электрическая проводимость в неводных средах

Все вышесказанное относилось к электропроводности в водных средах, но необходимо знать закономерности электрической проводимости в неводных растворах. Впервые при изучении электропроводности HCl в растворе амилового спирта И.А. Каблуковым было установлено, что зависимость λ от $1/c$ не непрерывная, и имеет максимум и минимум (рис. 1). Такая электрическая проводимость была названа аномальной электропроводностью.

Позднее А.Н. Саханов отметил, что изменение электрической проводимости с разведением электролита связано, вероятно, с вязкостью (η) раствора.

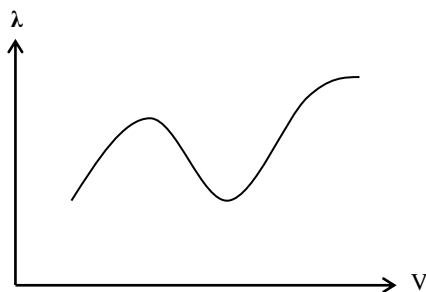


Рис. 1. Типичная кривая аномальной электропроводности электролитов в неводных растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью



Вальденом и Писаржевским было предложено эмпирическое правило: произведение электрической проводимости на вязкость есть величина постоянная: $\lambda \cdot \eta = \text{const}$. Это произведение называется приведенной электропроводностью (электропроводность, исправленная на вязкость).

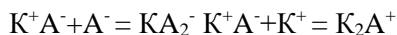
Ни классическая теория электропроводности (Аррениуса), ни теория Дебая – Онзагера не смогли истолковать явление аномальной электропроводности. Впервые теория аномальной электропроводности была сформулирована А.Н. Сахановым в 1913–1916 гг. на основе представлений об ассоциации электролитов. Ассоциация наиболее отчетливо проявляется в растворителях с низкой диэлектрической постоянной, чем вода, и приводит к появлению в растворах комплексных молекулярных и ионных соединений. Так, например, образовавшиеся комплексные (димерные) молекулы электролита с разведением раствора начинают диссоциировать на комплексные ионы, в результате чего наблюдается вначале увеличение электрической проводимости. Затем димерные молекулы распадаются на мономерные и это вызывает, наоборот, падение электрической проводимости.

При дальнейшем разведении раствора обычные молекулы диссоциируют на обычные ионы, которое сопровождается увеличением электрической проводимости раствора электролита.

Позднее представления Саханова были расширены и развиты. Так, В.К. Семенченко (1924 г.) и Н. Бьеррум (1927 г.) показали, что в концентрированных растворах электролитов в воде и в неводных растворителях с низкой диэлектрической постоянной возможно образование ионных пар, ионных двойников типа K^+A^- . Ионные двойники катионов и анионов появляются в результате действия чисто электрических (кулоновских) сил, поэтому они менее прочны, чем недиссоциированные молекулы электролита. Однако связь между ионами достаточно сильна для того, чтобы они вели себя как незаряженные частицы. Появление в растворах ионных пар наряду с необычными молекулами должно приводить к более быстрому падению электрической проводимости с повышением концентрации.

По Фуоссу и Краусу (1935 г.) в концентрированных водных растворах и растворах неводных растворителей, кроме незаряженных ионных двойников, возможно образование ионных тройников, в которых заряды ионов не уничтожаются:





Представление об ионных тройниках позволяет объяснить появление максимума на кривой $\lambda = f\left(\frac{1}{c}\right)$ (рис. 1). Действитель-

но, в области больших разбавлении в растворе присутствуют исключительно простые ионы. При увеличении концентрации электропроводность снизится, т. к. равновесие между ионами и молекулами сместится в сторону недиссоциированных молекул. По мере дальнейшего роста концентрации образуются ионные тройники и электропроводность начнет расти.

Чтобы объяснить появление минимума на кривой электропроводности, необходимо допустить существование наряду с заряженными ионными тройниками также незаряженных ассоциированных соединений, т. е.: $K_2A^+ + KA_2^- = (KA)_3$.

Таким образом, диссоциация электролитов в неводных растворах, следовательно, возникновение электрической проводимости в этих растворах связывалось с влиянием низкой диэлектрической постоянной (ϵ) и вязкости неводного растворителя.

Но, во многих случаях возникновение электропроводности не всегда объясняется влиянием только физических свойств (ϵ , η) растворителя. Так, Плотников экспериментально доказал, что хорошая электрическая диссоциация и, следовательно, высокая электропроводность наблюдаются и в растворителях с низкой диэлектрической постоянной. Кроме того, как обнаружил Фреденгаген, некоторые неэлектролиты (кетоны, амины, эфиры) при растворении их в HF подвергаются электрической диссоциации и получают проводимые растворы. М.И. Усанович экспериментально доказал, что между многими неэлектролитами (амины, эфиры, галогенуглеводороды, органические основания и т.д.) происходят кислотно-основные взаимодействия с образованием электролитов.

Таким образом, электрическая диссоциация веществ и появление электрической проводимости связано с химическим взаимодействием между растворенным веществом и растворителем.



ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОНЯТИЙ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ ВО ВЗГЛЯДАХ АРРЕНИУСА – ОСТВАЛЬДА, БРЕНСТЕДА, ЛЬЮИСА И М.И. УСАНОВИЧА

Понятия кислота и основание – являются фундаментальными в химии. С развитием науки эти понятия изменялись и совершенствовались.

Еще в начале XVII века в трудах алхимиков были понятия о кислоте (HCl, H₂SO₄) и основаниях (NaOH, KOH). Рассмотрим подробнее их представления о кислотах и основаниях.

а) Бойль: кислоты имеют игольчатое строение и взаимодействуют с едкими щелочами за счет протыкания «иголок» массы щелочи. С металлами взаимодействие идет аналогично.

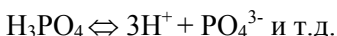
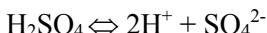
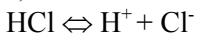
б) В середине XVII-XVIII века господствовала теория флагистона – (Бехер). Кислота имеет «первородное начало», а основание «землистое начало» и т.д. Взаимодействие идет за счет них.

в) Более серьезной считалась теория Берцелиуса. Все вещества имеют положительную (+) и отрицательную (–) части. Если преобладает (–), то это кислота, а если (+) – основание. Одно и то же вещество может быть кислотой и основанием. Таким образом, он впервые ввел понятие об амфотерности.

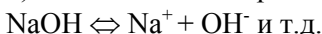
Самой серьезной в теоретическом и практическом плане являлась после них теория электролитической диссоциации (ТЭД) – теория Аррениуса – Оствальда.

1) ТЭД дала возможность классифицировать все соединения, объединяя группы веществ по общему признаку:

а) кислоты – доноры H⁺



б) основания – доноры OH[–]



2) Сила кислоты и основания стала количественно определяться величиной константы диссоциации:



$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]}; K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{Na}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NaOH}]}$$

3) Взаимодействие между кислотой и основанием приводит к образованию только воды (игнорируется факт солеобразования)



$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-14}$, $[\text{H}^+] = 10^{-7}$; $\text{pH} = 7$ (признак нейтральности), растворы кислот имеют $\text{pH} < 7$, а оснований – $\text{pH} > 7$. В теории Аррениуса единственным амфотерным веществом является H_2O , хотя тогда уже было известно, что $\text{Al}(\text{OH})_3$ является амфотерным основанием.

На амфотерность воды ранее указывал Берцелиус:

- 1) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$ (в данном случае H_2O – основание);
- 2) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ (H_2O – кислота).

ТЭД не могла объяснить, почему одни вещества являются кислотами, а другие – основаниями.

В дальнейшем ТЭД развил Коссель, в частности, дал определение кислот и оснований.

Если работа отрыва H^+ меньше, чем работа отрыва OH^- – это кислота, а если работа отрыва OH^- меньше, чем работа отрыва H^+ – это основание и на базе этих понятий были им рассмотрены и классифицированы ряд соединений ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{PO}(\text{OH})_3$, $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, $\text{ClO}_3(\text{OH})$).

Теория Бренстеда

Эта теория была предложена одновременно Бренстедом и Лаури в 1923 году. Более обобщенные выводы были сделаны Бренстедом и, поэтому она носит его имя. Обоснование своей теории Бренстед начинает с обособления иона водорода, как основного носителя кислотных свойств. Он объясняет это тем, что H^+ – это единственный ион, лишенный электронов и имеющий очень маленький размер (в 10^5 раз меньше, чем размеры других ионов). В реальных условиях он потенциально не может нахо-



даться сам по себе, а обязательно должен провзаимодействовать, т.е. связаться с какой либо частицей, при этом может перескакивать от одной частицы к другой.

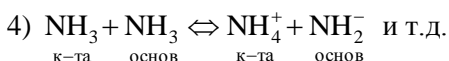
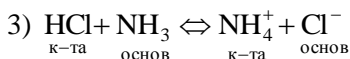
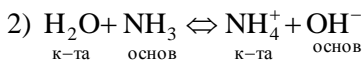
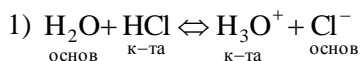
По Бренстеду: кислота – это соединение, которое является донором протонов и в данных условиях может отщеплять протон. Основание – это соединение, которое в данных условиях может принимать протон.

В общем виде можно записать:



Эта теория является монистической, потому что понятия кислота или основание связано только с ионом H^+ .

Рассмотрим это на примерах:

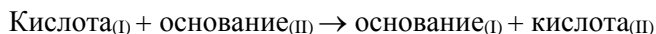


Важными достоинствами теории Бренстеда являются:

1) она расширяет понятия «кислота» и «основание», т.к. таковыми являются не только нейтральные молекулы, но и заряженные частицы;

2) понятия «кислота» и «основание» – это не постоянная характеристика соединения или его отнесение к какому-то классу, а свойство, которое проявляется в зависимости от природы партнера, т.к. в одних реакциях это вещество (H_2O) является основанием (в первой реакции), а в другом – кислотой (во второй реакции) (т.е. эти понятия являются относительными).

Данная теория иногда называется протолитической теорией кислот и оснований. Схематически более правильно записывать:



Две пары кислот и оснований, участвующих в данной кислотно-основной реакции называются корреспондирующими.



3) В теории Бренстеда, кроме аниона гидроксила (OH^-) все другие анионы являются основанием, т.к. они также способны присоединять протон. Таким образом расширяется область ее применения (она уже не является «чисто водной», в отличие от теории Аррениуса – Оствальда).

4) Это теория, также как и ТЭД отбрасывает факт солеобразования и еще более игнорирует это понятие.

Понятие о реакции нейтрализации, т.е. кислотно-основном взаимодействии, менялось по мере развития понятий о кислоте и основании.

Теория Льюиса

В 1938 г появилась теория кислот и оснований Льюиса.

Теория рассматривала кислоты и основания с точки зрения электронного строения молекул.

По Льюису:

а) кислоты – это соединения, которым не хватает электронной пары для построения устойчивой восьми – электронной конфигурации, а основания – это соединения, у которых имеются эта электронная пара для передачи молекуле кислоты;

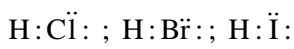
б) кислотно-основное взаимодействие по Льюису заключается в том, что основание отдает электронную пару, а кислота ее принимает, за счет этого образуется между ними ковалентная связь.

в) Льюис рассматривает факт нейтрализации, но еще в более категоричной форме отвергает процесс солеобразования.

Существенными недостатками теории Льюиса являются:

а) из всех свойств иона или молекулы рассматривается только их электронное строение, но не учитываются поляризуемость, заряды и т.д.

б) согласно этой теории, такие сильные кислоты как HCl , HBr , HI и т.д., не являются кислотами, являются основаниями, т.к. в их молекуле имеются лишние электронные пары, например:



Это, конечно, является не только недостатком, а внутренним противоречием теории.

Теория М.И. Усановича

Следующая теория кислот и оснований была предложена в 1939 году советским ученым М.И. Усановичем. Эта теория называется обобщенной теорией кислот и оснований. Согласно этой теории, все реакции, в результате которых образуется соль, являются реакциями между кислотой и основанием (но, нельзя понимать, что все кислотно-основные реакции приводят к образованию соли). Кроме того, по Усановичу, окислительно-восстановительные реакции и реакции комплексообразования также являются кислотно-основными процессами.

Как известно, реакции солеобразования протекают между различными веществами (кислоты, основания, оксиды, металлы, неметаллы и т.д.), в окислительно-восстановительные реакции и реакции комплексообразования вступают также вещества различной природы. Следовательно, роль кислоты или основания могут играть разнообразные молекулы или части молекул (атомы, радикалы, ионы).

1. Определения кислоты и основания по Усановичу:

Кислотами являются частицы, способные отщеплять катионы (в том числе протон) и присоединять анионы (а также электрон); основаниями, наоборот, являются частицы, присоединяющие катионы (в том числе протон) и отщепляющие анионы (а также электрон). Например, в следующей реакции:



Na_2O – основание, потому что оно отдает кислоте анион (O^{2-}), а SiO_2 – кислота, принимающая анион от основания.

2. Рассмотрим следующие реакции:



Эти две реакции совершенно одинаковый кислотно-основной процесс, приводящий к образованию одного и того же электролита (соли). Если первая реакция протекает между традиционным основанием ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$) и традиционной кислотой (HI),



то вторая реакция, протекающая по такому же механизму, также является реакцией основания ($\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$) с кислотой (CH_3I), отдающей основанию катион (CH_3^+).

3. Согласно теории Бренстеда, все анионы являются основанием, по Усановичу – все катионы являются кислотами, поскольку катионы (кислоты) способны присоединять анионы (основание).

4. Согласно теории Усановича, окислительно-восстановительные реакции являются кислотно-основным процессом, например в следующей реакции:

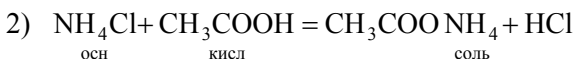
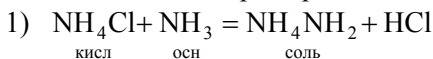


молекула хлора, присоединяя к себе электрон, является кислотой, а атом натрия, отдавая электрон, вступает как основание. Следовательно, металлы-основание, неметаллы-кислоты.

5. Во всех вышеприведенных реакциях в результате взаимодействия кислоты с основанием образуется электролит (соль), распадающийся на катионы и анионы. Следовательно, в результате кислотно-основного взаимодействия образуется новая кислота и новое основание, которые в теории Усановича называются сопряженными кислотами или сопряженными основаниями. Образующиеся новое основание и новая кислота являются более слабыми, чем исходные кислота и основание.

6. По мнению Усановича, поскольку в результате взаимодействия кислоты с основанием (реакция нейтрализации) образуются новая кислота и новое основание, явление нейтрализации не является абсолютным. Признание абсолютной нейтрализации противоречит законам диалектики.

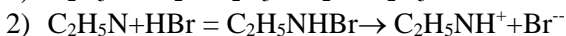
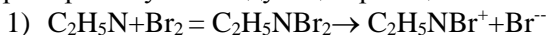
7. Данная частица (молекула, атом, ион, радикал) в зависимости от партнера может вступать и как кислота и как основание, следовательно, она имеет амфотерные свойства. По мнению Усановича, амфотерность веществ является широко распространенным явлением. Например:



В этих реакциях хлорид аммония вступает в реакцию в первом случае как кислота, а втором случае – как основание.

8. По теории Усановича кислоты и основания не являются отдельными классами химических соединений, а являются кислотным или основным свойством (функцией) веществ (подобно как окислительные или восстановительные функции вещества).

9. Обобщенная теория кислот и оснований Усановича возникла благодаря его исследованиям в области теории растворов и изучению электрической проводимости водных и, в основном, неводных системах. Было установлено, что в кислотно-основной процесс вступают вещества различной природы, в результате чего идет реакция нейтрализации с образованием не воды (как главный продукт нейтрализации по Аррениусу), а электролита. Например: в случае следующих реакций:



Первая реакция идет между неэлектролитами (пиридин и молекула брома), в результате их взаимодействия образуется электролит (соль), в системе появляется электрическая проводимость. Следовательно, первая реакция, как и вторая, является кислотно-основным взаимодействием, протекающим между органическим основанием $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ и кислотой Br_2 .

10. Таким образом, согласно теории кислот оснований М.И. Усановича, кислотно-основные реакции протекают, наряду с водной средой, и в неводной среде, кислой и основной функцией обладают не только ионы H^+ и OH^- (как в теории Аррениуса и протолитической теории Бренстеда) и не только вещества, у которых лишняя электронная пара или ее недостаток (как в теории Льюиса), но и многие другие молекулы и их частицы (атомы, ионы, радикалы) различной природы.

11. Несмотря на обобщенный характер, теория Усановича позволяет конкретно понимать многие химические процессы. Например, с точки зрения этой теории даются объяснения многим кислотно-основным каталитическим реакциям, в теории растворов – взаимной растворимости веществ различной природы, возникновению электрической проводимости неводных растворов, образованию комплексных соединений в водной и неводной средах и т.д.



ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА. ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ

Зависимость между количеством прошедшего через раствор электричества и количеством прореагировавшего на электроде вещества при электролизе устанавливается законами Фарадея.

Первый закон Фарадея. Количества веществ, прореагировавших на электродах, прямо пропорциональны количеству прошедшего через раствор электричества:

$$m = K_z Q = K_z I t, \quad (1)$$

где m – масса прореагировавшего на электроде вещества; K_z – коэффициент пропорциональности; Q – количество прошедшего через границу электрод-раствор электричества; I – сила тока; t – время электролиза.

Если в уравнении (1) силу тока выразить в амперах (А), а t – в часах (ч), то $m = K_z$ при $I t = 1 \text{ А} \cdot \text{ч}$.

Коэффициент пропорциональности K_z называется **электрохимическим эквивалентом**. Он представляет собой количество вещества, выраженное в граммах, которое выделяется на электроде при прохождении $1 \text{ А} \cdot \text{ч}$ электричества.

Второй закон Фарадея. При прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества массы различных веществ, прореагировавших (выделившихся) на электродах, пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ или молярным массам эквивалентов ($M_{\text{ЭКВ}}$):

$$m_1 : m_2 : m_3 = M_{\text{ЭКВ}1} : M_{\text{ЭКВ}2} : M_{\text{ЭКВ}3}$$

Химическим эквивалентом (Э) какого-либо элемента называют отношение атомной массы этого элемента к его валентности, т.е. к числу электронов, участвующих в химических реакциях атома этого элемента с другими атомами.

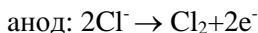
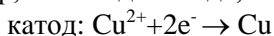
Таким образом, второй закон Фарадея устанавливает зависимость количества прореагировавшего на электродах вещества



при прохождении определенного количества электричества от природы данного вещества.

Поясним этот закон примером.

Из раствора CuCl_2 при электролизе на аноде выделяется хлор, на катоде – медь, т.е.



Если электролиз проводить какое-то время и затем определить количество выделившихся на катоде меди и выделившегося на аноде хлора, то (если потери электродных продуктов отсутствовали) можно записать:

$$m_{\text{Cu}} / m_{\text{Cl}_2} = \mathcal{E}_{\text{Cu}} / \mathcal{E}_{\text{Cl}_2},$$

где m_{Cu} и m_{Cl_2} – количества выделившихся меди и хлора;

\mathcal{E}_{Cu} и $\mathcal{E}_{\text{Cl}_2}$ – химические эквиваленты меди и хлора.

В общем случае:

$$m_1 / \mathcal{E}_1 = m_2 / \mathcal{E}_2 \dots = \dots m_i / \mathcal{E}_i = \text{const} \quad (2)$$

На основании многочисленных экспериментов было установлено, что если через раствор пропущено количество электричества F , называемое **числом Фарадея (или фарадеем)** и равное 96484 Кл (кулон) или 26,8 А·ч, то количество выделившегося вещества равно его химическому эквиваленту, т.е. учитывая (1), получим:

$$m = \mathcal{E} = K_3 F, \quad (3)$$

откуда

$$K_3 = \mathcal{E} / F \quad (4)$$

Уравнения (4) устанавливает связь между электрохимическим и химическим эквивалентами. Для вычисления K_3 по уравнению (4) значение числа Фарадея нужно подставлять в А·ч.



Побочные процессы при электролизе

При практическом осуществлении электролиза часто наблюдаются кажущиеся отклонения от законов Фарадея. Приведем несколько примеров.

При электролизе раствора CuSO_4 на катоде выделяется медь. Если через раствор пропущен 1 А·ч электричества, то согласно законам Фарадея на катоде должен выделиться электрохимический эквивалент меди – 2,3729 г. Однако в ряде случаев, в частности при использовании высоких плотностей тока, параллельно с основной реакцией $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ идет побочная реакция $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2$, на которую расходуется часть пропущенного тока, в результате чего количество меди, выделившейся на катоде, в расчете на весь пропущенный ток, будет меньше, чем 2,3729 г, но будет точно соответствовать количеству электричества, пошедшему на восстановление меди (конечно, если разряд водорода является единственной побочной реакцией).

Кроме указанного случая – протекания наряду с основным побочного электродного процесса, кажущиеся отклонения от законов Фарадея могут иметь место также вследствие растворения части выделившихся на электродах продуктов, окисления продуктов на электродах и т.д.

На практике важно осуществлять процессы таким образом, чтобы образование целевого продукта было максимальным, т.е. чтобы кажущиеся отклонения от законов Фарадея было возможно меньше.

Доля количества электричества, использованного для получения целевого продукта, характеризуется выходом по току, представляющим собой отношение количества продукта, фактически образовавшегося при электролизе, к количеству, которое должно бы образоваться в соответствии с законами Фарадея. В технических установках выход по току всегда меньше единицы. При тщательных лабораторных измерениях, исключающих протекание побочных процессов, выход по току равен единице.

Числа переноса ионов

В растворах электролитов перенос электричества осуществляется ионами, и, следовательно, электропроводность таких



растворов будет зависеть от концентрации ионов и скорости их движения. Скорости ионов, в свою очередь, зависят от падения потенциала на единицу расстояния между электродами, от величины электростатического взаимодействия ионов между собою, от радиусов и зарядов ионов, от характера и степени их сольватации, от вязкости растворителя и от температуры. Для сравнения скоростей движения различных ионов пользуются их абсолютными скоростями, т.е. скоростью их движения в воде, когда напряженность электрического поля равна 1 В/м и при определенной температуре (обычно 18 или 25 °С). Абсолютная скорость катиона чаще всего обозначают через u_+^0 , аниона через u_-^0 . Произведение абсолютной скорости иона на число Фарадея носит название подвижности (U) или электропроводности иона λ и обозначается:

$$U^+ = \lambda^+ = u_+^0 \cdot F \text{ и } U^- = \lambda^- = u_-^0 \cdot F \quad (5)$$

Во многих случаях возникает необходимость знание количество перенесенного электричества каждым отдельным ионом электролита при электролизе. В связи с этим, Гитторфом было предложено понятие, так называемое числа переноса ионов (t).

Числом переноса называют долю перенесенного электричества, приходящую на каждый ион (катион или анион) электролита в процессе электролиза. Следовательно, числа переноса ионов выражаются следующими соотношениями:

$$t_+ = \frac{u_+^0 \cdot F}{u_+^0 F + u_-^0 F} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \text{ и } t_- = \frac{u_-^0 \cdot F}{u_+^0 F + u_-^0 F} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \quad (6)$$

Из уравнения (6) видно, что сумма чисел переноса катиона и аниона равна единице, т.е.

$$t_+ + t_- = \frac{U_+}{U_+ + U_-} + \frac{U_-}{U_+ + U_-} = \frac{U_+ + U_-}{U_+ + U_-} = 1$$



А также отношение чисел переноса ионов равно отношению их подвижностей, т.е.

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{U_+}{U_-} \quad (7)$$

По сравнению с подвижностями (электропроводностями) ионов их числа переноса не являются постоянными величинами; в зависимости от вхождения иона в состав той или иной молекулы, его число переноса имеет разное значение. Например, числа переноса иона хлора, входящего в состав различного электролита следующие:

Электролит	t_{Cl^-}
KCl	0,506
NaCl	0,604
LiCl	0,670
HCl	0,170

Числа переноса экспериментально определяют тремя методами: 1) методом Гитторфа 2) методом подвижной границы 3) по величине диффузионного потенциала.

Метод Гитторфа. Этот метод основан на изменении концентрации электролита при электролизе. В качестве примера рассмотрим электролиз раствора соляной кислоты. На рис. 1 схематически показаны направления движения (перенос электричества) ионов H^+ и Cl^- .

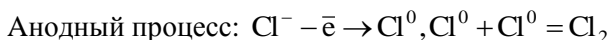
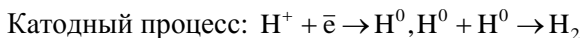
A+	I	II	III	-K
	+++++ -----	+++++ -----	+++++ -----	A
	+ -----	+++++ -----	+++++ +++++ -----	B
	-- -- ΔC_A +-		+++++ ----- ΔC_A +++	C

Рис. 1. Схема электролиза раствора HCl при определении чисел переноса ионов H^+ и Cl^-



Электрическую ванну, где содержится раствор HCl известной концентрации, делим воображаемыми перегородками на три части: I – анодная часть (анолит); II – средняя часть; III – катодная часть (католит). В средней части концентрация во время электролиза не изменяется, а в I и II частях происходят изменения.

До начала электролиза концентрация HCl во всех трех частях одинакова (А), следовательно одинаково и число катионов и анионов (шесть катионов и шесть анионов). Абсолютная скорость иона водорода в 5 раз выше, чем абсолютная скорость иона хлора, поэтому во время электролиза число катионов H^+ перенесенное в сторону катода в 5 раз больше, чем число анионов Cl^- перенесенное в сторону анода. В результате этого в катодной части окажутся 5 анионов и 11 катионов, а анодной части 1 катион и 7 анионов (В). На катоде 6 катионов и на аноде 6 анионов останутся без пары (не нейтрализованные) поэтому они разряжаются на электродах с образованием газообразных водорода и хлора (С):



В конце электролиза на аноде остаются один катион и один анион, и на катоде пять катионов и пять анионов. Следовательно, в результате электролиза концентрация HCl на аноде уменьшается в 5 раза больше, чем на катоде.

Убыль концентрации на катоде обозначим через ΔC_K , на аноде через ΔC_A , и их отношение будет равно отношению подвижностей (электропроводностей) катиона и аниона:

$$\Delta C_A / \Delta C_K = U_{\text{H}^+} / U_{\text{Cl}^-} = \lambda_{\text{H}^+} / \lambda_{\text{Cl}^-}$$

Эти соотношения перепишем в следующем виде, прибавив в правую и левую часть уравнения по единице:

$$(\Delta C_A / \Delta C_K) + 1 = (U_{\text{H}^+} / U_{\text{Cl}^-}) + 1,$$

$$\text{или } (\Delta C_A + \Delta C_K) / \Delta C_K = (U_+ + U_-) / U_-$$



Известно, что $t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}$ и $t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$, тогда

$$t_- = \Delta C_K / \Delta C_K + \Delta C_A \text{ и } t_+ = \Delta C_A / \Delta C_K + \Delta C_A \quad (8)$$

В методе Гитторфа не учитывается сольватация ионов, поэтому числа переноса, определяемые данным методом, не являются истинными, а называются кажущимися. Для того чтобы определить истинное значение чисел переноса, необходимо учитывать количество растворителя в сольватной оболочке иона.

Известно, что ионы двигаются вместе со своей сольватной оболочкой, и когда ионы разряжаются на электродах, молекулы растворителя в сольватной оболочке остаются в растворе и, тем самым, изменяют концентрацию электролита. Если степень гидратации катионов и анионов одинакова, то молекулы воды, находившиеся в гидратной оболочке ионов, не влияют на число переноса иона. Однако, во многих случаях степень гидратации ионов различна, поэтому метод Гитторфа не дает истинных значений чисел переноса. В таких случаях вводят поправки. Для этого в раствор электролита добавляют неэлектролит (например, сахар, мочевины). Если вместе с ионом не переносятся молекулы растворителя, тогда концентрация неэлектролита в католите и анолите не изменяется. В случае изменения концентрации неэлектролита определяют количество растворителя, перенесенного вместе с ионом, и вычисляют истинное число переноса. Например, пусть в гидратной оболочке ионов H^+ и Cl^- находятся, соответственно, n и m молекул воды. Если через раствор HCl пропустить 1 Фарадей электричества, то масса воды в катодной части увеличится на $(t_+n - t_-m)$ моль, а в анодной части уменьшится на столько же моль. Пусть исходной раствор электролита содержит N_1 моль воды и N_2 моль HCl . При прохождении одного Фарадея электричества от анода к катоду переносится $(t_+n - t_-m) = y$ моль воды. В результате этого концентрация электролита на катоде уменьшится на $(x_1/x_2) \cdot y$ моль (здесь x_1 и x_2 мольные доли, соответственно, электролита и воды в растворе), тогда истинное значение числа переноса катиона



$$t'_+ = t_+ + (x_2/x_1)y$$

и аниона $t'_- = t_- - (x_2/x_1)y$.

Однако, определение величины y затруднительно. Поэтому, если методом Гитторфа определять числа переноса в разбавленных растворах электролитов, то разница между истинным (t') и кажущимся (t) числом переноса будет незначительной.

Метод подвижной границы. Этим методом определяют истинные значения чисел переноса. Раствор электролита МА известной концентрации C , число переноса ионов которого определяется, помещают в электролизер. Над этим раствором помещают раствор другого (индикаторного) электролита DA, имеющего общий ион с первым (рис. 2). Граница между растворами двух электролитов должна быть видимой (для этого берут растворы разной окраски или разной плотности). При пропускании в электролизер q кулонов электричества в течение определенного времени τ граница аб перемещается до границы вг. В течение этого времени τ катионы M^+ переносятся в объем абгв ($V\text{см}^3$) (направление тока в электролизере совпадает с передвижением катионов снизу вверх). Тогда число переноса катиона M^+ будет

$$t_+ = q_+/Q = VCF/I\tau \quad (9)$$

Здесь q_+ – количество электричества (Фарадея) перенесенное катионом; Q – общее количество электричества перенесенное катионом и анионом; $V \cdot C$ – моль-эквивалент катионов в объеме V ; F – число Фарадея; I – сила тока, А; τ – время, с.

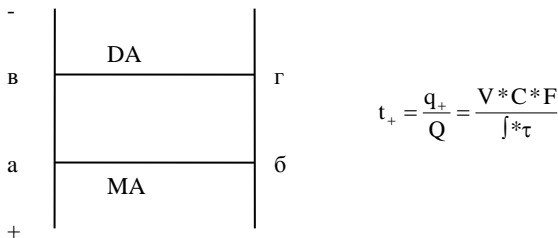


Рис. 2. Определение чисел переноса методом подвижной границы



Числа переноса зависят от концентрации, причем при $t_{\pm} > 0,5$ повышение ионной силы раствора увеличивает число переноса, а если $t_{\pm} < 0,5$, то она становится в этих условиях $< 0,5$ при увеличении концентрации.

Зависимость чисел переноса от температуры такова, что при значениях $t_{\pm} > 0,5$ и $t_{\pm} < 0,5$ они с увеличением температуры стремятся к предельному своему значению $\approx 0,5$. Например, в растворе HCl при 25 °C $t_{\text{H}_3\text{O}^+} > 0,5$, $t_{\text{Cl}^-} < 0,5$, с дальнейшим ростом температуры число переноса иона гидроксония уменьшается, а число переноса иона хлора увеличивается, стремясь $t_{\pm} \rightarrow 0,5$.

Числа переноса ионов в различных растворителях имеют разные значения, которые зависят от степени их сольватации. ниже даны числа переноса иона Na^+ в NaCl в различных растворителях при 25 °C:

Растворитель	t_{Na^+}
H_2O	0,402
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,471
CH_3COCH_3	0,397

Экспериментально найденные значения чисел переноса могут быть искажены вследствие комплексообразования. В результате чего катионы, например, могут связываться в комплексные анионы и при электролизе переноситься не к катоду, а к аноду. Это может привести к абсурдным значениям чисел переноса, в частности, к отрицательным или превышающим единицу.



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА РАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ. КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Скачок электрического потенциала между электродом, на котором происходит окислительно-восстановительная реакция, и раствором, устанавливающийся при равенстве скоростей прямой и обратной реакций, называется **равновесным потенциалом электрода** в данном растворе. Причиной возникновения заряда на границе металл-раствор является возникновение двойного электрического слоя.

При установлении равновесия, например на металлическом электроде, погруженном в раствор соли металла электрода, должно установиться равенство химических потенциалов ионов металла на электроде и в растворе.

$$\mu_{M^{n+},эл} = \mu_{M^{n+},р-р} , \quad (1)$$

Химический потенциал заряженных частиц, обычно называемый **электрохимическим потенциалом**, включает также запас электрической энергии и записывается в виде:

$$\mu_{э,х} = \mu_i^0 + RT \ln a_i + nF\varepsilon , \quad (2)$$

где $nF\varepsilon$ – запас электрической энергии грамм-иона вещества; ε – электрический потенциал заряженных частиц данной фазы по отношению к бесконечно удаленной точке или просто к какой-либо точке.

При равновесии на электроде

$$\mu_i^{0'} + RT \ln a_i' + nF\varepsilon' = \mu_i^{0''} + RT \ln a_i'' + nF\varepsilon'' , \quad (3)$$

где ε' – электрический потенциал заряженных частиц (ионов металла) на электроде; ε'' – электрический потенциал заряженных частиц в растворе.



Зависимость электродного потенциала от состава раствора и температуры

Из выражения (3) найдем, равновесный электродный потенциал (ε_a):

$$\varepsilon_a = \varepsilon^{//} - \varepsilon' = \frac{\mu_i^{0//} - \mu_i^{0/}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_i^{//}}{a_i^{/}} \quad (4)$$

или

$$\varepsilon_a = \varepsilon^{0/} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (5),$$

где $\varepsilon^{0/} = \frac{\mu_i^{0''} - \mu_i^{0'}}{nF}$, a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной формы вещества.

Уравнения (4) и (5) устанавливают зависимость равновесного потенциала электрода относительно раствора, в который погружен электрод, от температуры и концентрации (активности) ионов металла в растворе (a_{Ox}), которые находятся в окисленной форме, и концентрации (активности) ионов металла в металле (a_{Red}).

Если электрод выполнен из какого-либо одного металла, а не сплава, то активность ионов $a_{Red} = 1$ и вместо уравнения (5) можно записать:

$$\varepsilon_a = \varepsilon^{0/} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (6)$$

где $a_{Me^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе.

Водородная шкала потенциалов

Величины стандартных химических потенциалов, входящих в уравнение (4), неизвестны, и поэтому $\varepsilon^{0/}$ и абсолютный скачок потенциала ε_a не могут быть рассчитаны. Нет также экс-



периментальных методов измерения абсолютного скачка потенциала на границе электрод – раствор. Поэтому для того чтобы иметь возможность сопоставлять значения равновесных потенциалов различных электродов, условились измерять их относительно потенциала **равновесного водородного электрода в стандартных условиях**, потенциал которого при всех температурах был принят равным нулю.

За стандартные условия приняты условия, когда активность ионов водорода в растворе равна единице при давлении водорода, равном нормальному атмосферному давлению.

За потенциал электрода в водородной шкале потенциалов принимается разность потенциалов данного электрода и водородного в стандартных условиях.

Таким образом, равновесным потенциалом металлического электрода по водородной шкале потенциалов будет являться разность:

$$\varepsilon = \varepsilon_a - \varepsilon_{aH_2} = \varepsilon^{0/} - \varepsilon_{aH_2} + (RT/nF) \ln a_{Me^{n+}}, \quad (7)$$

где ε_{aH_2} – абсолютный потенциал водородного электрода при стандартных условиях, являющийся функцией температуры.

Разность $\varepsilon^{0/} - \varepsilon_{aH_2}$ обозначается ε^0 и называется **стандартным потенциалом электрода**. Тогда равновесный потенциал электрода ε равен:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + (RT/nF) \ln a_{Me^{n+}} \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что потенциал электрода является стандартным, когда активность потенциалопределяющих ионов в растворе равна единице, т.е. $a_{Me^{n+}} = 1$.

В общем случае зависимость потенциала какого-либо электрода от состава раствора и температуры дается уравнением Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (9)$$



$A = G^0 - \mu = -nF\varepsilon$ (14) и тогда:

$$\varepsilon = -\frac{G^0 - \mu}{nF} = -\frac{G^0 - \mu^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (15),$$

так как $\mu = \mu^0 + RT \ln a$

$-\frac{G^0 - \mu^0}{nF} = \varepsilon^0$, тогда уравнение (15) запишется как уравнение Нернста для электродных потенциалов.

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (16)$$

С учетом термодинамической теории сильных электролитов уравнение (16) перепишем:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (17)$$

В очень разбавленных растворах среднеионный коэффициент активности равен единице ($\gamma_{\pm} = 1$), и уравнение (17) переходит в более удобную форму:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln m_{m\pm} \quad (18)$$

Это уравнение позволяет определить стандартный электродный потенциал (рис. 1).

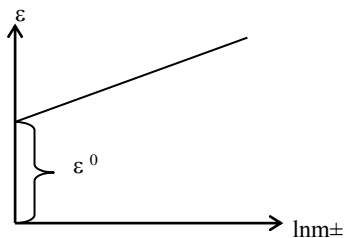


Рис. 1. Зависимость значений электродного потенциала от концентрации потенциалопределяющих частиц



Но для более точного его определения на практике используют следующую зависимость:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln m_{\pm} + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\pm} \quad (19)$$

Перепишем это уравнение следующим образом:

$$\left(\varepsilon - \frac{RT}{nF} \ln m_{\pm} \right) = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\pm} \quad (20)$$

В очень разбавленных растворах, т.е. при $m_{\pm} \rightarrow 0$, $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$. Поэтому строят график зависимости:

$$\left(\varepsilon - \frac{RT}{nF} \ln m_{\pm} \right) = f(\gamma_{\pm}), \text{ т.к. } \lim_{m_{\pm} \rightarrow 0} \left(\varepsilon - \frac{RT}{nF} \ln m_{\pm} \right) = \varepsilon^0,$$

а затем экстраполяцией находят значение ε^0 .

Стандартные электродные потенциалы, расположенные в порядке их возрастания, называются электрохимическим рядом напряжений металлов. Если стандартный потенциал металла имеет знак минус, это означает, что металл в паре со стандартным водородным электродом выполняет функцию отрицательного электрода, избыточные электроны которого переходят к ионам H^+ . При знаке плюс на металле донором электронов являются молекулы водорода, адсорбированные на поверхности платинового электрода. Электроны, переходя на металлический электрод, притягивают из раствора катионы металла, которые, концентрируясь и разряжаясь на его поверхности, сообщают ему положительный заряд. С увеличением алгебраического значения стандартного потенциала металла уменьшаются восстановительные свойства его атомов и увеличиваются окислительные свойства образующихся при этом катионов. Для того чтобы выяснить направление электродной реакции в элементе надо рассчитать ε по уравнению Нернста. В расплавах ряд напряжений металлов имеет другой вид.



Классификация электродов

Электроды подразделяются на несколько типов в зависимости от природы потенциалопределяющих частиц, реакций, протекающих на них, а также назначения.

Электроды I рода – это электроды, которые обратимы по отношению к катионам металла (M^{n+}) и анионам металлоида (A^{n-}).

Общая запись для них: M^{n+}/M (например, Zn^{2+}/Zn),

A^{n-}/A (например, Se^{2-}/Se).

Следовательно, в соответствии с международными стандартами пишется слева ион в растворе, а потом металл (или металлоид) т.к. подразумевается, что слева стоит стандартный водородный электрод.

Электродная реакция в общем виде и уравнение Нернста записываются следующим образом:

$$M^{n+} + ne \rightleftharpoons M; \quad \varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (21)$$

$$A + ne \rightleftharpoons A^{n-}; \quad \varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}} \quad (22)$$

Например, серебряный электрод: Ag^+ / Ag ; $\varepsilon_{Ag^+/Ag}$

Ему отвечает реакция: $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$

$$\varepsilon_{Ag^+/Ag} = \varepsilon_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag^+}$$

Например, металлоидный селеновый электрод: Se^{2-} / Se ;
 $\varepsilon_{Se^{2-}/Se}$.

Электродная реакция: $Se + 2e \rightleftharpoons Se^{2-}$

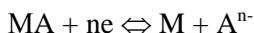
$$\varepsilon_{Se^{2-}/Se} = \varepsilon_{Se^{2-}/Se}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Se^{2-}}$$



Электроды II рода – это полуэлементы, которые представляют собой металлы, покрытые слоем их труднорастворимой соли (или оксида, гидроксида), и погруженные в раствор, содержащий общий анион с труднорастворимым соединением.

Схема электрода: $A^{n-} / MA, M$.

В электродной реакции принимают участие и катион и анион. Наряду с основным электрохимическим процессом ($M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$) идет осаждение или растворение малорастворимой соли MA ($MA \rightleftharpoons M^{n+} + A^{n-}$). Сумма этих двух процессов дает реакцию:



Потенциал электрода определяется этой суммарной реакцией. Уравнение потенциала (при условии $a_{MA} = a_M = 1$) имеет вид:

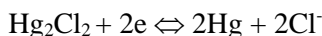
$$\varepsilon_{A^{n-}/MA, M} = \varepsilon_{A^{n-}/MA, M}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}} \quad (23)$$

Потенциал электродов второго рода длительное время сохраняет свое постоянное значение, поэтому они используются как электроды сравнения при потенциометрических определениях. В качестве электрода сравнения чаще всего применяются каломельный и хлорсеребряный электроды.

Каломельный электрод. Этот электрод состоит из ртути, которая покрыта пастой, представляющей собой смесь каломеля (Hg_2Cl_2) и ртути. В качестве электролита используют раствор KCl известной концентрации. Схема электрода:



В результате электродной реакции каломель, восстанавливаясь, дает металлическую ртуть и анион хлора:

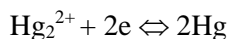


Потенциал ртутного электрода выражается формулой потенциалов металлических электродов первого рода:



$$\varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = \varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Hg}_2^{2+}} \quad (24)$$

и электродная реакция, соответствующая этой формуле:



Однако активность ионов Hg_2^{2+} определяется произведением растворимости малорастворимой соли – каломеля. Произведение растворимости каломеля $L = a_{\text{Hg}_2^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$ – величина постоянная, откуда

$$a_{\text{Hg}_2^{2+}} = \frac{L}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad (25)$$

Активность ионов Hg_2^{2+} подставляем из уравнения (25) в уравнение (24) и получим:

$$\varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} = \varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln L - \frac{RT}{2F} a_{\text{Cl}^-}^2$$

или

$$\varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = \varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^{0'} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \quad (26)$$

где $\varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}}^{0'} = \varepsilon_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln L$

Каломельные электроды в зависимости от концентрации KCl бывают 0,1М, 1 М и насыщенные. На практике чаще всего применяется насыщенный каломельный электрод, потенциал которого зависит от температуры по следующей формуле:

$$\varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,2412 - 6,61 \cdot 10^{-4} (T - 298) \quad (27)$$



Хлорсеребряный электрод. Этот электрод состоит из серебра, покрытого кристаллами AgCl и помещенного в раствор KCl .

Схема электрода: $\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}$.

Электродная реакция: $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$.

Формула для нахождения потенциала серебряного электрода:

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (28)$$

Но в хлорсеребряном электроде активность ионов серебра связана с произведением растворимости AgCl . Произведение растворимости хлорида серебра $L_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}$ – постоянная величина, откуда

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{L_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad (29)$$

Из уравнения (28) и (29) получим

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} a_{\text{Cl}^-}$$

или

$$\varepsilon_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}}^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}, \quad (30)$$

где $\varepsilon_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}}^{0'} = \varepsilon_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}}$

Таким образом, из уравнений (23), (26) и (30) видно, что потенциалы электродов второго рода определяются концентрацией анионов; с ростом концентрации аниона потенциал электрода понижается.



Газовые электроды. Схема газовых электродов в общем виде следующая:

Раствор/ газ, металл.

В растворе присутствуют ионы данного газа. В качестве металла в электродах используются инертные металлы (платина, золота, родий и т.д.), которые не участвуют в электродной реакции, а играют роль только проводника электрического тока.

К газовым электродам относятся водородный, кислородный, хлорный электроды.

Водородный электрод, например, состоит из инертного металла Pt (платиновая чернь), на поверхности которого адсорбированы молекулы водорода и опущенного в раствор, содержащий ионы водорода.

Схема электрода: $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$, Pt.

Реакция на электроде: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$.

Формула электродного потенциала:

$$\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

или, принимая во внимание, что $\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$:

$$\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad (31)$$

При стандартных условиях ($a_{\text{H}^+} = 1$, $p_{\text{H}_2} = 1$) водородный электрод называется стандартным водородным электродом и его потенциал, как сказано выше, равен нулю.

Через измерение потенциала водородного электрода определяют pH раствора потенциометрическим методом, при условии,

что $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$, то $\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$ или $\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -\frac{2,303RT}{F} \text{pH}$

откуда при 298K температуре

$$\text{pH} = -\frac{\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}}{0,059}$$

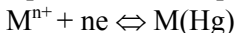


Амальгамные электроды. Эти электроды состоят из амальгамы металла, опущенного в раствор, содержащий ионы этого металла.

Схема электродов:



Уравнения электродной реакции и потенциала:



$$\varepsilon_{M^{n+}/M(Hg)} = \varepsilon_{M^{n+}/M(Hg)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{M(Hg)}}, \quad (33)$$

где $a_{M(Hg)}$ – активность металла в амальгаме.

Из уравнения (33) видно, что потенциал амальгамных электродов зависит от активностей ионов металла в растворе и амальгаме.

Амальгамные электроды используются в лабораторных работах, например, в стандартном элементе Вестона, применяемом для измерения ЭДС гальванических элементов, одним из электродов является амальгамный электрод кадмия:



Обычно электроды щелочных металлов изготавливаются из их амальгам.

Окислительно-восстановительные электроды

Вообще на любом электроде электродный потенциал возникает в результате окислительно-восстановительной реакции. Несмотря на это некоторые электроды называются окислительно-восстановительными, потому что реакция протекает не на границе металл-раствор, а в объеме самого раствора.

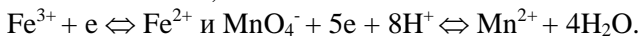
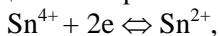
Окислительно-восстановительные электроды (или редокс электроды) состоят из инертного металла, опущенного в раствор, где присутствуют окисленные и восстановленные формы вещества.

Инертный металл не участвует в электродной реакции, а является только проводником электрического тока.

Схема электрода: $Ox, Red/Pt$; уравнение реакции, протекающей на электроде: $Ox + ne \rightleftharpoons Red$



Окислительно-восстановительными являются, например, следующие электроды: Sn^{4+} , Sn^{2+}/Pt , Fe^{3+} , Fe^{2+}/Pt , MnO_4^- , Mn^{2+}/Pt и т.д. В них протекают следующие реакции:



Потенциал окислительно-восстановительных электродов выражается также уравнением Нернста:

$$\varepsilon_{\text{Ox,Red}} = \varepsilon_{\text{Ox,Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (34)$$

где $\varepsilon_{\text{Ox,Red}}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

К окислительно-восстановительным электродам относится и хингидронный электрод. Он состоит из платины, помещенной в насыщенный раствор органического вещества – хингидрона (молекулярное соединение хинона и гидрохинона – $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$).

В растворе между хиноном и гидрохиноном устанавливается равновесие:



Тогда потенциал хингидроного электрода:

$$\varepsilon_{\text{x.r}} = \varepsilon_{\text{x.r}}^{0'} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{x}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{r}}}.$$

Если в насыщенном растворе хингидрона активности хинона и гидрохинона считать постоянными, то

$$\varepsilon_{\text{x.r}} = \left[\varepsilon_{\text{x.r}}^{0'} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{x}}}{a_{\text{r}}} \right] + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{H}^+}^2 = \varepsilon_{\text{x.r}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \varepsilon_{\text{x.r}}^0 - \frac{RT}{F} \text{pH}_a \quad (35)$$

Следовательно, как видно из уравнения (35), с помощью хингидронного электрода можно определить pH раствора потенциометрическим методом.

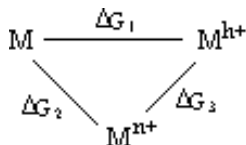


Правила Лютера

Потенциалы простых редокс-электродов можно легко связывать с потенциалами соответствующих электродов первого рода. Пусть, например, металл M способен существовать в растворе в виде ионов высшей степени окисления M^{h+} и низшей степени окисления M^{n+} . Для него возможны два электрода первого рода M^{h+}/M и M^{n+}/M .

И один редокс-электрод: $M^{n+}, M^{h+}/Pt$.

Стандартные потенциалы, которых соответственно равны $\varepsilon_{M^{h+}/M}^0$, $\varepsilon_{M^{n+}/M}^0$ и $\varepsilon_{M^{n+}, M^{h+}/Pt}$. Связь между этими величинами можно найти, проведя мысленно процесс электрохимического растворения металла M с получением ионов металла в высшей степени окисления M^{h+} непосредственно либо через промежуточное образование ионов низшей степени окисления M^{n+} . Этот процесс можно представить в виде следующего простого цикла:



Для такого цикла можно записать:

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3$$

Так как

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{или } \Delta G = -hFE), \text{ то}$$

$$h\varepsilon_h^0 = n\varepsilon_n^0 + (h-n)\varepsilon_{n,h}^0 \quad (36)$$

Уравнение (36) называется правилом Лютера, по которому можно рассчитать стандартный потенциал любого из трех электродов, если известны значения стандартных потенциалов двух других электродов.



Правила Лютера применяется в тех случаях, когда непосредственное определение одного из потенциалов затруднительно, или невозможно. Например, потенциал электрода первого рода Fe^{3+}/Fe , измерить который непосредственно не удастся из-за неустойчивости ионов Fe^{3+} , можно найти из стандартных потенциалов электрода первого рода Fe^{2+}/Fe и редокс-электрода $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}/\text{Pt}$:

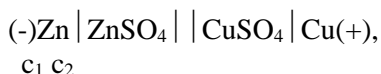
$$\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = \frac{2}{3}\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{1}{3}\varepsilon_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}/\text{Pt}}^0$$



ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ, ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

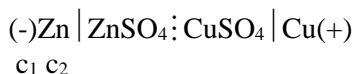
Система, состоящая из двух электродов, помещенных в раствор электролита, которая при соединении электродов вне электролита каким-либо металлическим проводником создает во внешней цепи электрический ток, называется **гальваническим (или электрохимическим) элементом**.

Для описания гальванических элементов применяется условная запись, в соответствии с которой сначала указывается материал одного из электродов, далее – раствор, в который помещен этот электрод, затем раствор, в который погружен второй электрод, и, наконец, материал другого электрода. Электроды отделяются от раствора сплошной вертикальной линией, а растворы разделяются либо двумя вертикальными линиями, когда считают, что на границе растворов нет скачка потенциала, либо пунктирной линией, когда таким скачком пренебречь нельзя. Так, медно-цинковый элемент может быть записан следующим образом:



где знаки + и – указывают полярность электродов; c_1 и c_2 – концентрации растворов.

При большой разнице между c_1 и c_2 , когда нельзя пренебречь скачком потенциала на границе двух растворов, этот элемент записывают в другом виде:



В тех же случаях, когда хотят указать только участвующие в электродных реакциях ионы, запись упрощают:



Устройство медно-цинкового гальванического элемента (элемента Даниэля-Якоби) показано на рисунке.

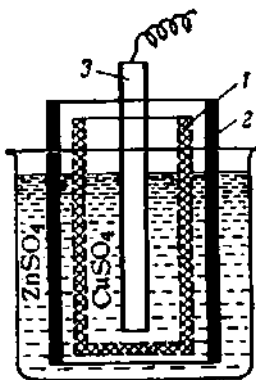
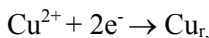


Рис. 1. Медно-цинковый элемент (элемент Даниэля-Якоби):

1 – пористая диафрагма; 2 – цилиндрический электрод из листового цинка; 3 – медный электрод

При замыкании электродов через внешнюю цепь на медном электроде пойдет процесс восстановления меди:



а на цинковом электроде – процесс окисления цинка:



Электроны, остающиеся на электроде при реакции окисления, будут перетекать во внешней цепи от цинка к меди, где будут участвовать в процессе восстановления меди. В растворе при работе гальванического элемента ток будет переноситься ионами меди и цинка, движущимися к цинковому электроду, и сульфат-ионами, движущимися к медному электроду.

Равновесные потенциалы медного и цинкового электродов связаны с активностями ионов меди и цинка в растворе уравнением Нернста:



$$\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + (RT/2F) \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + (RT/2F) \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Разность равновесных потенциалов электродов гальванического элемента равна электродвижущей силе этого элемента (сокращенно ЭДС):

$$E = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + (RT/2F) \ln(a_{\text{Cu}^{2+}} / a_{\text{Zn}^{2+}})$$

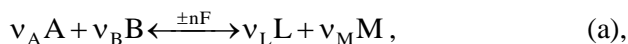
или

$$E = E^0 + (RT/2F) \ln(a_{\text{Cu}^{2+}} / a_{\text{Zn}^{2+}}), \quad (1)$$

где (1) $E^0 = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ является стандартной ЭДС гальванического элемента, т.е. такого гальванического элемента, в котором активности потенциалопределяющих ионов равны единице. Стандартная ЭДС обратимо работающего гальванического элемента равна разности стандартных потенциалов отдельных электродов гальванического элемента, причем, так как ЭДС всегда положительная величина, от положительного потенциала отнимается отрицательный потенциал.

Термодинамика гальванических элементов

Если в электрохимической системе обратимо и изотермически протекает следующая реакция:



то при $P = \text{const}$ энергия Гиббса ΔG этой реакции соответствует электрической энергии системы:



$$-\Delta G_{P,T} = nFE_{P,T} \quad (2)$$

и обратимая ЭДС ($E_{P,T}$) системы определяется как:

$$E = -\frac{\Delta G_{P,T}}{nF} \quad (3)$$

В то же время изменение энергии Гиббса реакции определяется формулой:

$$\Delta G = \sum \mu_i \nu_i \quad (4),$$

и так как $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, вместо (4) запишем:

$$\Delta G = \sum \mu_i^0 \nu_i + RT \sum \nu_i \ln a_i, \quad (5)$$

где $\sum \nu_i \ln a_i = \ln(a_L^{\nu_L} \cdot a_M^{\nu_M}) / (a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B})$; ν – стехиометрические коэффициенты, взятые со знаком минус у исходных веществ и плюс у продуктов реакции. Тогда уравнение (5) можно записать:

$$\Delta G = \sum \mu_i^0 \nu_i + RT \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} \quad (6)$$

В состоянии равновесия при данных давлении P и температуре T $\Delta G = 0$ и соответственно:

$$\sum \mu_i^0 \nu_i + RT \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} = 0 \quad (7)$$

Если активности всех компонентов равны единице ($a_i = 1$), то $\Delta G = \sum \mu_i^0 \nu_i = \Delta G_0$ (7), где ΔG_0 – стандартное значение энергии Гиббса для реакции при выбранных P и T .

Тогда:

$$\Delta G_0 = \sum \mu_i^0 \nu_i = -RT \ln \frac{a_L^{\nu_L} a_M^{\nu_M}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}} = -RT \ln K_a,$$



где K_a – константа равновесия реакции. Подставив полученное выражение в уравнение (5), имеем:

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_L^{v_L} a_M^{v_M}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}}, \quad (8)$$

или согласно уравнению (3):

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L^{v_L} a_M^{v_M}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} \quad (8)$$

Если $a_i = 1$, то $E = \frac{RT}{nF} \ln K_a = E^0$, где E^0 – стандартная ЭДС. И уравнение (8) можно записать:

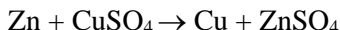
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L^{v_L} a_M^{v_M}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} \quad \text{или} \quad E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^{v_A} a_B^{v_B}}{a_L^{v_L} a_M^{v_M}} \quad (9)$$

Уравнения (9) являются уравнениями Нернста для ЭДС гальванических элементов. Таким образом, мы рассмотрели термодинамическое обоснование этого уравнения.

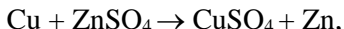
Теперь рассмотрим связь между ЭДС гальванического элемента и максимальной работой электрохимической реакции. Гальванические элементы могут быть **обратимыми и необратимыми**. Гальванический элемент является обратимым, если токообразующая реакция в элементе может быть обращена в противоположном направлении при приложении к нему извне ЭДС, превышающей собственную ЭДС элемента на бесконечно малую величину. Примером обратимых гальванических элементов может служить элемент Даниэля – Якоби (если пренебречь переходом ионов через границу растворов):



В этом элементе при его работе будет иметь место реакция:



Если к элементу приложить внешнюю ЭДС, противоположно направленную относительно ЭДС элемента, то в нем будет идти реакция:

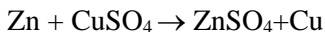


т.е. в отличие от токообразующей реакции в элементе медь начнет растворяться, а цинк – выделяться из раствора.

Примером необратимого элемента может служить цепь:



В этом элементе при его работе будет идти процесс:



Если приложить к нему внешнюю противоположно направленную ЭДС, то будет происходить процесс растворения меди на медном электроде и ее выделения на цинковом, т.е. этот процесс не будет обратным процессу при работе такого гальванического элемента.

Работа какого-либо обратимого процесса при определенных ограничениях, налагаемых на условия осуществления процесса, например при постоянстве температуры и давления, будет максимальной полезной работой, поэтому термодинамический расчет ЭДС возможен только в случае обратимых гальванических элементов. Зависимость максимальной полезной работы химической реакции в гальваническом элементе от температуры можно связать с уравнениями Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H + T(\partial \Delta G / \partial T)_p \quad (10)$$

$$\Delta F = \Delta U + T(\partial \Delta F / \partial T)_v \quad (11)$$



Максимальная полезная работа электрохимической реакции равна

$$A_p = E_p nF = -\Delta G \quad (12)$$

$$A_v = E_v nF = -\Delta F \quad (13)$$

Подставляя в уравнения Гиббса-Гельмгольца вместо ΔG и ΔF их значения, выраженные через ЭДС, получим эти уравнения в форме, связывающей ЭДС с тепловым эффектом реакции и температурой:

$$E_p = -(\Delta H / nF) + T(\partial E / \partial T)_p, \quad (14)$$

$$E_v = -(\Delta U / nF) + T(\partial E / \partial T)_v, \quad (15)$$

где $\partial E / \partial T$ – температурный коэффициент, который показывает, во сколько раз изменяется ЭДС при увеличении температуры на 1°K .

Или, учитывая, что $-\Delta H = Q_p$ – тепловой эффект реакции при постоянном давлении, а $-\Delta U = Q_v$ – тепловой эффект реакции при постоянном объеме, получим:

$$E_p = (Q_p / nF) + T(\partial E / \partial T)_p \quad (16)$$

$$E_v = (Q_v / nF) + T(\partial E / \partial T)_v \quad (17)$$

В том случае, когда ЭДС гальванического элемента не зависит от температуры, т.е. $(\partial E / \partial T)_p = 0$ или $(\partial E / \partial T)_v = 0$, уравнения (16) и (17) переходят в **уравнения Томсона**, являющиеся частным случаем уравнений Гиббса – Гельмгольца:

$$E_p = Q_p / nF \quad (18)$$

$$E_v = Q_v / nF \quad (19)$$

Если $\partial E / \partial T > 0$, то согласно уравнениям (16) и (17), $nFE = A_{\max} > Q$ и гальванический элемент работает с поглощением тепла, т.е. элемент охлаждается.



А если $\partial E / \partial T < 0$, то $A_{\max} < Q$ и гальванический элемент работает с выделением тепла, т.е. элемент нагревается.

Для конденсированных систем, к которым относятся водные растворы, $Q_p \approx Q_v$, так как объем раствора мало зависит от давления, и для вычисления ЭДС можно пользоваться только уравнениями (14), (15) и (16).

Энтропию электрохимической реакции протекающей в гальваническом элементе определяют по формуле:

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = nF \frac{\partial E}{\partial T}, \quad (20),$$

а энтальпию реакции рассчитывают по следующему уравнению:

$$\Delta H = -nFE + nFT \frac{\partial E}{\partial T} \quad (21)$$

Связь константы равновесия химической реакции и стандартной E^0 выражается соотношением:

$$E^0 = RT \ln K_a \text{ или} \quad (22)$$

$$\lg K = \frac{(\varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0)}{0,059} \text{ при } T = 298^0 \text{ K}, \quad (23)$$

где электродный потенциал ε_2^0 больше электродного потенциала ε_1^0 .

Теплоемкость определяют:

$$\Delta C_p = nFT \frac{d^2 E}{dT^2} \quad (24)$$



КЛАССИФИКАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

Гальванические элементы подразделяются на три большие группы: физические, химические и концентрационные.

Физические цепи – в них электроды отличаются друг от друга только физическими свойствами. Это могут быть различные модификации одного и того же металла, но в разных формах устойчивости. Источником электрической энергии физических цепей служит свободная энергия перехода электрона из менее устойчивого в более устойчивое состояние: $M_{\beta} / M_{\alpha} / M_{\alpha}$ M_{β} – менее устойчивое состояние. $E = E_{\beta} - E_{\alpha}$

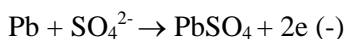
Химические цепи

В химических гальванических элементах на разных электродах идут разные реакции, но их сумма соответствует общей химической реакции, а энергия химической реакции переходит в электрическую энергию.

Рассмотрим это на примере работы свинцового аккумулятора.

У свинцового аккумулятора два электрода: Pb и PbO₂ опущенные в раствор H₂SO₄; плотность ее колеблется обычно от 1,26÷1,28.

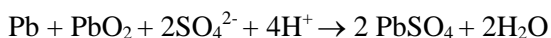
На свинцовом электроде идет реакция:



На PbO₂ идет другая реакция:



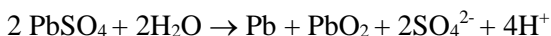
Суммарная реакция:



Энергия данной химической реакции переходит в электрическую и на этом условии гальванический элемент работает, как источник тока для всех двигателей машин. Такой аккумулятор



дает ток до тех пор, пока полностью Pb и PbO₂ не перейдут в PbSO₄, а затем аккумулятор выходит из строя и не дает электрический ток и в процессе разрядки электроды I рода Pb/ SO₄²⁻, PbO₂/ SO₄²⁻ переходят в электрод II рода: SO₄²⁻/ PbSO₄, Pb и SO₄²⁻/ PbSO₄, PbO₂. Для восстановления его работы должен быть осуществлен обратный процесс – процесс зарядки аккумулятора. Когда пропускают постоянный электрический ток, происходит растворение сульфата свинца, т.е. протекает обратная реакция:



К химическим гальваническим элементам относится и элемент Даниэля – Якоби и многие другие.

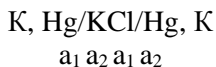
Концентрационные цепи

Концентрационные цепи состоят из двух одинаковых электродов. Реакции, происходящие на двух электродах, тоже одинаковые, но противоположного направления. Поэтому суммарная реакция в элементе равна нулю, а электродвижущая сила возникает за счет выравнивания активностей (концентраций, давления) веществ, участвующих в электродных реакциях.

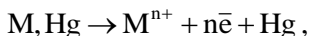
Концентрационные элементы делятся на элементы первого рода и элементы второго рода.

1) В элементах первого рода два одинаковых по своей природе, но отличающихся по количественному составу, электроды погружены в один и тот же раствор. Типичным примером цепей первого рода являются амальгамные цепи, в которых отличие между электродами сводится лишь к неодинаковой активности металла, растворенных в амальгаме

M, Hg/MA/Hg, M, например:



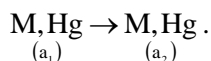
Если $a_2 > a_1$, то на левом электроде идет реакция:



а на правом: $\text{M}^{n+} + n\bar{e} + \text{Hg} = \text{M, Hg}.$



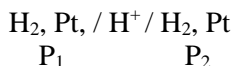
Суммарный процесс сводится к переносу металла от концентрированной амальгамы к разбавленной:



И ЭДС такой цепи равна:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (1)$$

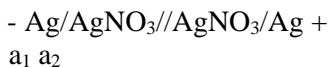
Другим примером концентрационных цепей первого рода служат простые газовые цепи, составленные из двух одинаковых газовых электродов, отличающихся лишь величиной давления газа, например:



ЭДС этого элемента при $P_1 > P_2$ будет

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2)$$

2) В концентрационных цепях второго ряда два одинаковых электрода погружены в растворы одного и того же электролита различной активности, например:



Процесс, вызывающий появление ЭДС в таких цепях, заключается в переносе электролита из концентрированного раствора в разбавленный.

Пусть $a_2 > a_1$, тогда на левом электроде идет реакция:



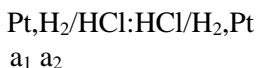
а на правом $Ag^+ + e \rightarrow Ag.$



Суммарная реакция равна нулю и ЭДС элемента

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (3)$$

Концентрационные цепи бывают также с переносом и без переноса заряда. Все рассмотренные выше цепи относятся к цепям без переноса. Цепи с переносом имеют место тогда, когда два раствора электролита не разделены между собой (например, солевым мостиком), а непосредственно контактируют. В этом случае ЭДС элемента имеет другое значение и необходимо учитывать вклад диффузионного потенциала, возникающего на границе раствор(1) – раствор(2). Для примера рассмотрим элемент:



(пунктирная линия означает непосредственный контакт двух растворов HCl различной активности).

В элементе ионы H^+ и Cl^- диффундируют из более концентрированного в менее концентрированный раствор, в результате чего между двумя растворами возникает диффузионный потенциал.

Диффузионный потенциал является неравновесным потенциалом и механизм его возникновения показан на рис. 1.

HCl a_1	HCl a_2
+	-
+	-
+	-
+	-
+	-
+	-

Рис. 1. Механизм возникновения диффузионного потенциала



Пусть $a_2 > a_1$, при этом ионы водорода H^+ , подвижность которых выше, чем у Cl^- , в единицу времени переходят справа налево в большем количестве, чем ионы хлора, и тем самым левая сторона границы двух растворов заряжается положительно (избыток катионов), а правая сторона – отрицательно (избыток анионов). Таким образом на границе возникает двойной электрический слой, падение потенциала которого называется диффузионным потенциалом E_D . Возникновение E_D связано с различными подвижностями (вернее сказать, с различным числом переноса) катиона и аниона данного электролита.

Для определения диффузионного потенциала рассмотрим перенос ионов через границу двух растворов.

Работа переноса 1 моля электролита через границу раздела равна:

$$A = nFE_D \quad (4)$$

Эта работа будет равна сумме изотермической работы переноса 1 моля катиона (A_+) и 1 моля аниона (A_-):

$$A_+ = t_+ \cdot RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (5)$$

$$A_- = -t_- \cdot RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (6)$$

Здесь t_+ и t_- – числа переноса катиона и аниона. Если работа переноса катиона положительная, то аниона будет отрицательной, т.к. они направлены в противоположные стороны, тогда

$$nFE_D = A = A_+ + A_- = (t_+ - t_-)RT \ln \frac{a_2}{a_1} \text{ и}$$

$$E_D = (t_+ - t_-) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (7)$$

т.к. $t_+ + t_- = 1$, $t_- = 1 - t_+$, и уравнение (7) примет вид:



$$E_D = (2t_+ - 1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (8)$$

Известно, что через подвижности:

$$t_+ = \frac{U_+}{U_- + U_+}; \quad t_- = \frac{U_-}{U_- + U_+};$$

$$t_+ + t_- = \frac{U_+}{U_- + U_+} - \frac{U_-}{U_- + U_+} = \frac{U_+ - U_-}{U_- + U_+}$$

и уравнение (7) принимает вид:

$$E_D = \frac{(U_+ - U_-)}{(U_+ + U_-)} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (9)$$

$$E_D = \frac{(\lambda_+ - \lambda_-)}{(\lambda_+ + \lambda_-)} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (10)$$

(через электрическую проводимость).

Если подвижность аниона больше подвижности катиона, то формула:

$$E_D = (t_- - t_+) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{(U_- - U_+)}{(U_+ + U_-)} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{(\lambda_- - \lambda_+)}{(\lambda_+ + \lambda_-)} \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (11)$$

Определить E_D у растворов электролитов разных по своей природе очень сложная задача. Только для электролитов, имеющих общий катион или анион, например, для CuSO_4 и ZnSO_4 , уравнение для расчета диффузионного потенциала имеет следующий вид:

$$E_D = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\lambda_1^\infty}{\lambda_2^\infty}, \quad (12)$$

где $\lambda_1^\infty, \lambda_2^\infty$ – молярные электропроводности при бесконечном разбавлении первого и второго электролитов соответственно.



Обычно диффузионный потенциал имеет малые значения, которые не превышают несколько десятков милливольт.

Таким образом, общее значение ЭДС для концентрационной цепи с переносом будет определяться:

$$\begin{aligned} E_{\text{общ}} = E_{\text{Н}} + E_{\text{Д}} &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} + (2t_+ - 1) \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} = \\ &= 2t_+ \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \end{aligned} \quad (13)$$

при $a_2 > a_1$, и $U_+ > U_-$, где $E_{\text{Н}}$ – нернстовская ЭДС (рассчитанная без учета диффузионного потенциала по уравнению Нернста).



ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Теории растворов электролитов, электрическая проводимость

1. В чем основная идея Гротгуса о строении электролитов?

- 1) молекулы электролитов распадаются на ионы под воздействием электрического тока;
- 2) молекулы электролитов распадаются на ионы при растворении в воде;
- 3) молекулы электролитов представлены как ионные кристаллические решетки, которые под воздействием молекул воды распадаются на ионы;
- 4) молекулы состоят из положительных и отрицательных концов, которые при электролизе отщепляются: положительные у отрицательного электрода, а отрицательные – у положительного и поэтому в системе идет электрический ток;
- 5) при растворении молекул в воде за счет ион – дипольного взаимодействия идет распад молекул на ионы.

2. В чем основная идея Фарадея о строении электролитов?

- 1) молекулы электролитов распадаются на ионы при растворении в воде;
- 2) молекулы электролитов распадаются на ионы под воздействием электрического тока и за счет электростатических сил перемещаются к электродам, перенося электрический ток;
- 3) молекулы электролитов представляют собой ионные кристаллические решетки, которые под воздействием молекул воды распадаются на ионы;
- 4) молекулы состоят из положительных и отрицательных концов, которые при электролизе определенным образом отщепляются и поэтому в системе идет электрический ток;
- 5) при растворении молекул в воде за счет ион – дипольного взаимодействия идет распад молекул на ионы.

3. Растворы электролитов – это:

- 1) проводники I рода;
- 2) проводники II рода;
- 3) проводники III рода;
- 4) проводники IV рода;
- 5) проводники с электронной проводимостью.

4. Токопроводящими частицами в электролитах являются:

- 1) электроны;
- 2) ионы;



- 3) электроны и ионы
- 4) сложные ассоциаты;
- 5) все ответы не верные.

5. Осмотический коэффициент Вант-Гоффа показывает:

- 1) во сколько раз увеличивается электропроводность "сильного электролита" при увеличении концентрации раствора в два раза;
- 2) во сколько раз возрастает осмотическое давление раствора при повышении температуры на один градус;
- 3) на сколько частиц диссоциирует молекула электролита;
- 4) взаимосвязь между удельной и эквивалентной электропроводностью;
- 5) показывает, во сколько раз термодинамическое свойство раствора электролита больше соответствующего свойства, рассчитанного теоретически.

6. Укажите на формулу, соответствующую закону разведения Оствальда.

1) $K_d = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]}$;

2) $K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - C}$;

3) $K_d = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA}}$;

4) $K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 + \alpha}$;

5) $K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$.

7. В чем причина невыполнения теории Аррениуса для концентрированных растворов?

- 1) велико значение степени диссоциации;
- 2) мало значение степени диссоциации;
- 3) теория Аррениуса не учитывает ион-ионного взаимодействия в растворе;
- 4) в нелинейности зависимости между концентрацией и степенью диссоциации;
- 6) в увеличении числа заряженных частиц в результате диссоциации молекул электролита.

8. В чем физический смысл изотонического коэффициента Вант-Гоффа?

- 1) изотонический коэффициент показывает, во сколько раз увеличивает общую молярная концентрация частиц в растворе за счет диссоциации электролита;



- 2) изотонический коэффициент указывает на уменьшение частиц в растворе за счет ион – дипольного взаимодействия;
- 3) изотонический коэффициент указывает на распад молекул электролита в реальных растворах;
- 4) изотонический коэффициент указывает на уменьшение частиц при переходе к реальным растворам;
- 5) изотонический коэффициент – это коэффициент пропорциональности.

9. Чему соответствует изотонический коэффициент Вант-Гоффа?

- 1) $i = 1 - \alpha (v-1)$;
- 2) $i = 1 + \alpha (v+1)$;
- 4) $i = 1 + \alpha (v-1)$;
- 5) $i = 1 - v (\alpha -1)$; 5) $i = 1 - v (\alpha -1)$.

10. Изменится ли степень диссоциации электролита при повышении температуры, исходя из положений теории электролитической диссоциации Аррениуса?

- 1) в зависимости от знака теплового эффекта процесса диссоциации: для экзотермических – уменьшится, для эндотермических – увеличится;
- 2) температура не оказывает влияния на степень диссоциации;
- 3) увеличивается для сильных электролитов и уменьшается – для слабых;
- 4) для электролитов $\alpha < 0,5$ – увеличится, с $\alpha > 0,5$ – уменьшится;
- 5) это зависит от соотношения размеров катиона и аниона, составляющих электролит.

11. В чем заключается основной недостаток классической теории электролитической диссоциации?

- 1) теория электролитической диссоциации применима к сильным электролитам;
- 2) теория электролитической диссоциации применима к реальным растворам;
- 3) теория электролитической диссоциации не учитывает ион-ионное и ион – дипольное взаимодействие в растворах электролитов;
- 4) теория электролитической диссоциации применима к разбавленным растворам электролитов;
- 5) теория электролитической диссоциации – это чисто физические взгляды на теорию растворов.

12. Для каких растворов применима теория электролитической диссоциации (ТЭД)?

- 1) для растворов электролитов;
- 2) только для идеальных растворов;
- 3) для всех реальных растворов электролитов;
- 4) для разбавленных растворов электролитов;
- 5) для разбавленных растворов слабых и сильных электролитов.



13. Что подразумевается под ион-дипольным взаимодействием в растворах электролитов?

- 1) это все виды электростатического взаимодействия в реальных растворах;
- 2) это все виды взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя;
- 3) это все виды электростатического взаимодействия между ионами;
- 4) это все виды электростатического притяжения между молекулами растворенного вещества и растворителя;
- 5) это все виды электростатического отталкивания между молекулами растворенного вещества и растворителя.

14. Что подразумевается под ион-ионным взаимодействием в растворах электролитов?

- 1) молекулы растворенных веществ как молекулы реальных газов;
- 2) все виды электростатического взаимодействия между ионами;
- 3) все виды электростатического отталкивания между ионами;
- 4) все виды электростатического притяжения между ионами;
- 5) все виды взаимодействия между молекулами растворимого вещества и растворителя.

15. Что означает термин "энергия кристаллической решетки"?

- 1) это тепловой эффект необходимый для ее разрушения;
- 2) это суммарная энергия взаимодействия между ионами, составляющими кристаллическую решетку;
- 3) это работа, которую надо затратить, чтобы перенести ее составляющие на бесконечно большое расстояние в виде ионного пара;
- 4) это изменение энергии Гиббса, т.е. $U = \Delta G = A_{\max}$;
- 5) это тепловой эффект взаимодействия твердой фазы с молекулами растворителя.

16. Совпадает ли величина энергии кристаллической решетки со значением теплового эффекта (разрушения) кристаллической решетки?

- 1) энергия кристаллической решетки всегда больше теплового эффекта разрушения кристаллической решетки;
- 2) энергия кристаллической решетки всегда меньше теплового эффекта разрушения кристаллической решетки;
- 3) эти величины нельзя сопоставить;
- 4) они совпадают только при 0 К, т.к. согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$;
- 5) эти величины имеют один и тот же смысл, т.е. они всегда равны по величине друг другу.

17. Укажите на II уравнение Борна для теоретического расчета энергии кристаллической решетки:



- 1) $\Delta G = N_{AA} \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e_0^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0} (1 - \frac{1}{n});$
- 2) $\Delta G = A \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e_0^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0} (1 - \frac{1}{n});$
- 3) $\Delta G = N_{AA} \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e_0^2}{4\pi \cdot r_0} (1 - \frac{1}{n});$
- 4) $\Delta G = -N_{AA} \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e_0^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0} (1 - \frac{1}{n});$
- 5) $\Delta G = N_{AA} \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e_0^2}{4\pi \cdot r_0} (1 - \frac{1}{n}).$

18. Укажите на первое уравнение Борна для теоретического расчета энергии кристаллической решетки:

- 1) $\Delta U = -\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot r_0} (1 - \frac{1}{n});$
- 2) $\Delta U = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot r_0} (1 - \frac{1}{n});$
- 3) $\Delta G = N_A A \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon \cdot r_0} (1 - \frac{1}{n});$
- 4) $\Delta G = \Delta H - T \Delta S;$
- 5) $\Delta G = \Delta H - T \Delta S.$

19. Укажите на формулу, по которой можно рассчитать энергию сольватации по модели Борна:

- 1) $G = N_A A \frac{Z^2 \cdot e^2}{8\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0} (1 - \frac{1}{n});$
- 2) $\Delta G = N_A A \frac{Z^2 \cdot e^2}{8\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0} (1 - \frac{1}{n});$
- 3) $-\Delta G = N_A \frac{Z^2 \cdot e^2}{8\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0} (1 - \frac{1}{\varepsilon});$
- 4) $\Delta G = N_A \frac{Z^2 \cdot e^2}{8\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0} (1 - \frac{1}{\varepsilon});$



$$5) -\Delta G_{\text{сolv}} = N_A \frac{Z^2 \cdot e^2}{8\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_0} \left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\right).$$

20. Что такое энергия сольватации?

- 1) это тот выигрыш в энергии, который получается при переносе 1 моля исследуемых ионов из вакуума в данный растворитель;
- 2) это тепловой эффект образования первичной сольватной оболочки иона;
- 3) это энергия Гиббса (работа нулевого процесса взаимодействия иона с растворителем);
- 4) энергия, необходимая для растворения 1 моля иона в бесконечно большом количестве растворителя;
- 5) энергия, требующаяся для перевода ионов в вакуум в виде ионного пара.

21. Как связан осмотический коэффициент Вант-Гоффа со степенью диссоциации?

- 1) $i = \frac{\Delta T_{\text{ПРАКТ}}}{\Delta T_{\text{ТЕОРЕТ}}}$;
- 2) $i = 1 + (v - 1)\alpha$;
- 3) $P_{\text{ПР}} = C(1 + \alpha)RT$;
- 4) $i = \frac{\Delta P_{\text{ПРАКТ}}}{\Delta P_{\text{ТЕОРЕТ}}}$;
- 5) $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$.

22. Каков смысл применения цикла Борна?

- 1) этот цикл позволяет выявить связь между степенью диссоциации и предельной электропроводностью электролита;
- 2) эта схема позволяет выявить связь между термодинамическими с характеристиками процесса диссоциации и электрическими свойствами электролита;
- 3) цикл Борна применяется для объяснения причин невыполнения теории Аррениуса для сильных электролитов;
- 4) этот цикл позволяет сопоставить величины сил притяжения и отталкивания между ионами;
- 5) эта схема позволяет рассчитывать энергию кристаллической решетки электролита по экспериментальным термохимическим данным.

23. Чем отличается уравнение Капустинского от I уравнения Борна?

- 1) в уравнении Капустинского, в отличие от I уравнения Борна, не учитывается постоянная Маделунга;



2) в уравнении Капустинского, как и во втором уравнении Борна, силы отталкивания представлены не степенной, а экспоненциальной зависимостью, только вместо "а", характерного для каждой соли, взято некоторое усредненное значение;

3) формула Капустинского не имеет никакой теоретической интерпретации и ее нельзя сравнить с формулой Борна;

4) в формуле Капустинского, в отличие от уравнения Борна, не учитываются силы отталкивания;

5) в формуле Капустинского, в отличие от уравнения Борна, не учитываются силы притяжения.

Термодинамическая теория активности

1. В чем заключается метод активности Льюиса?

1) он применяется для оценки отклонений свойств растворов от свойств идеальных газов;

2) метод активности заключается в том, что во всех термодинамических расчетах аналитическую концентрацию компонентов заменяют на "исправленную" концентрацию (активность);

3) метод активности позволяет применять законы реальных растворов к идеальным растворам;

4) метод активности дает возможность рассчитать термодинамические функции растворов;

5) метод активности позволяет учитывать ион-дипольное взаимодействие в растворах электролитов.

2. Как рассчитывается средняя ионная активность из активностей катионов и анионов?

$$1) \quad a_{\pm}^+ = (a_+^{V+} \cdot a_-^{V-})^{1/V};$$

$$2) \quad a_{\pm}^+ = (a_+ \cdot a_-)^{1/V};$$

$$3) \quad a_{\pm}^+ = (a_+^{V+} \cdot a_-^{V-})^{1/V+};$$

$$4) \quad a_{\pm}^+ = \gamma \cdot m;$$

$$5) \quad a_{\pm}^+ = \gamma_{\pm}^+ \cdot m.$$

3. Сформулируйте правило ионной силы Льюиса и Рендела:

1) в разбавленных растворах электролитов средние коэффициенты активности зависят только от концентрации электролитов и не зависят от их заряда;

2) средние коэффициенты активности зависят только от заряда ионов, составляющих данный электролит;

3) в растворах с одинаковой концентрацией одинакова и ионная сила;

4) в разбавленных растворах электролитов средние коэффициенты активности зависят только от ионной силы раствора;



5) в сильно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности всех ионов равны единице.

4. Каков физический смысл коэффициента активности?

1) коэффициент активности равен отношению активностей растворенных веществ к аналитической концентрации растворителя;

2) коэффициент активности характеризует отклонение свойств растворов от свойств идеальных газов;

3) коэффициент активности характеризует меру работы переноса одного моля вещества из реальной среды в идеальную, т.е. $\ln \gamma = \frac{\Delta G}{RT}$, где ΔG - работа переноса;

4) коэффициент активности характеризует отклонение свойств водных растворов от неводных растворов;

5) коэффициент активности учитывает все виды ион-дипольного взаимодействия в реальных растворах электролитов.

5. Чему равна средняя ионная моляльность m_{\pm} водного раствора CuCl_2 , если моляльность соли в воде равна $m = 0,2$?

1) 0,48 ;

2) 0,36 ;

3) 0,51 ;

4) 0,43 ;

5) 0,32 .

6. Чему равна средняя ионная моляльность m_{\pm} водного раствора FeCl_2 , если моляльность соли в воде равна 0,1?

1) 0,18;

2) 0,24;

3) 0,14;

4) 0,16;

5) 0,20.

7. Чему равна ионная сила 0,01 М раствора AlCl_3 ?

1) 0,06;

2) 0,07;

3) 0,04;

4) 0,05;

5) 0,01.

8. Чему равна ионная сила 0,02 М раствора CuCl_2 ?

1) 0,06;

2) 0,24;

3) 0,02;



- 4) 0,04;
- 5) 0,03.

9. Укажите на математическое выражение предельного закона Дебая – Гюккеля для раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

- 1) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -\frac{2A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}};$
- 2) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -2A\sqrt{I};$
- 3) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -3A\sqrt{I};$
- 4) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -\frac{3A\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}};$
- 5) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -A\sqrt{I}.$

10. В чем заключается закон ионной силы?

- 1) при постоянстве ионной силы раствора среднеионный коэффициент активности постоянен;
- 2) при постоянстве ионной силы раствора среднеионный коэффициент активности равен единице;
- 3) при постоянстве среднеионного коэффициента активности ионная сила раствора постоянна;
- 4) ионы в электрическом поле движутся независимо друг от друга;
- 5) ионная сила раствора не влияет на коэффициент активности электролита.

11. Определить ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль серной кислоты и 0,02 моль сульфата магния на 1000 г воды.

- 1) 0,5;
- 2) 0,11;
- 3) 0,55;
- 4) 1,5;
- 5) 0,00005.

12. Ионную силу раствора рассчитывают по формуле:

- 1) $I = \sum C_i Z_i^2;$
- 2) $I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2;$
- 3) $I = 2 \sum C_i Z_i^2;$
- 4) $I = \frac{1}{2} \sum (C_i + Z_i^2);$
- 5) $I = \frac{1}{2} \sum \frac{C_i}{Z_i^2}.$



13. Чему соответствует ионная сила раствора, содержащего 0,01M NaCl и 0,01M раствор AlCl_3 ?

- 1) 0,06;
- 2) 0,07;
- 3) 0,09;
- 4) 0,10;
- 5) 0,08.

14. Есть ли разница между величинами ионной силы водного раствора FeCl_3 и $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ при одинаковой концентрации?

- 1) их нельзя сравнить;
- 2) $I_{\text{FeCl}_3} > I_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$;
- 3) $I_{\text{FeCl}_3} = I_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$;
- 4) $I_{\text{FeCl}_3} < I_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$;
- 5) все ответы не верны.

15. Есть ли разница между величинами ионной силы водного раствора FeCl_3 и AlCl_3 при их одинаковой концентрации?

- 1) их нельзя сравнивать;
- 2) $I_{\text{FeCl}_3} > I_{\text{AlCl}_3}$;
- 3) $I_{\text{FeCl}_3} = I_{\text{AlCl}_3}$;
- 4) $I_{\text{FeCl}_3} < I_{\text{AlCl}_3}$;
- 5) все ответы не верны.

16. Мету работы переноса 1 моля вещества из реальной среды в идеальную характеризует:

- 1) активность;
- 2) химический потенциал;
- 3) коэффициент активности;
- 4) свободная энергия Гиббса;
- 5) изменение внутренней энергии.

17. Каковы условия стандартного (гипотетического) раствора электролита?

- 1) $m = 1$; $a = 1$; $\gamma = 1$.
- 2) $m = 1$; $a \neq 1$; $\gamma = 1$.
- 3) $m = 1$; $a = 1$; $\gamma \neq 1$.
- 4) $m \neq 1$; $a = 1$; $\gamma = 1$.
- 5) все ответы не верны.



18. Если концентрация, активность и коэффициент активности некоторого раствора электролита при любой температуре равны единице, то такой раствор считают:

- 1) разбавленным;
- 2) стандартным;
- 3) реальным;
- 4) концентрированным;
- 5) все ответы не верны.

19. Чему соответствует ионная сила раствора смеси 0,01 М NaCl и 0,015 М Fe₂(SO₄)₃?

- 1) 0,015;
- 2) 0,235;
- 3) 0,315;
- 4) 0,025;
- 5) 0,300.

Теория сильных электролитов Дебая – Гюккеля

1. Уравнение второго приближения Дебая – Гюккеля:

- 1) $\lg \gamma_{\pm} = -\frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot A \cdot \sqrt{I}}{1 + ab\sqrt{I}};$
- 2) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -0,509 |Z_+| |Z_-| \sqrt{I};$
- 3) $U = \frac{2,4 \cdot 10^3}{r_0} \left(1 - \frac{0,345}{r_0}\right);$
- 4) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -Z_+ \cdot Z_- - A\sqrt{I};$
- 5) $K_d = \frac{\alpha \cdot C}{1 - \alpha^2}.$

2. Укажите на математическое выражение предельного закона Дебая – Гюккеля для раствора Co(NO₃)₂:

- 1) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -\frac{2A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}};$
- 2) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -2A\sqrt{I};$
- 3) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -3A\sqrt{I};$
- 4) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -\frac{3A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}};$
- 5) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -A\sqrt{I}.$



3. Каковы концентрационные пределы применимости I приближения теории Дебая – Гюккеля:

- 1) предел применимости от 0,01 до 0,1 моль/л;
- 2) предел применимости от 0,01 до 0,001 моль/л;
- 3) применимо к неводным средам;
- 4) применимо к очень концентрированным растворам.

4. Укажите на уравнение II приближения Дебая – Гюккеля:

- 1) $\lg \gamma_{\pm}^+ = \frac{|Z_+ Z_-|}{1 + ab\sqrt{I}} A \sqrt{I}$;
- 2) $\lg \gamma_{\pm}^+ = - \frac{|Z_+ Z_-|}{1 + ab\sqrt{I}} A \sqrt{I}$;
- 3) $\lg \gamma_{\pm}^+ = - |Z_+ Z_-| A \sqrt{I}$;
- 4) $\lg \gamma_{\pm}^+ = - \frac{|Z_+ Z_-|}{1 + ab\sqrt{I}} A \sqrt{I} + CI$;
- 5) $\lg \gamma_{\pm}^+ = \frac{|Z_+ Z_-|}{1 + ab\sqrt{I}} A \sqrt{I} + CI$.

5. Укажите на уравнение I приближения Дебая – Гюккеля:

- 1) $\lg \gamma_{\pm}^+ = \frac{|Z_+ Z_-|}{1 + ab\sqrt{I}} A \sqrt{I}$;
- 2) $\lg \gamma_{\pm}^+ = - \frac{|Z_+ Z_-|}{1 + ab\sqrt{I}} A \sqrt{I}$;
- 3) $\lg \gamma_{\pm}^+ = - |Z_+ Z_-| A \sqrt{I}$;
- 4) $\lg \gamma_{\pm}^+ = - \frac{|Z_+ Z_-|}{1 + ab\sqrt{I}} A \sqrt{I} + CI$;
- 5) $\lg \gamma_{\pm}^+ = \frac{|Z_+ Z_-|}{1 + ab\sqrt{I}} A \sqrt{I} + CI$.

6. Укажите на уравнение предельного закона Дебая – Гюккеля для водного раствора при 298 К:

- 1) $U = a N_A \frac{Z^2 \cdot e^2}{r_0} (1 - \frac{1}{n})$;
- 2) $\lg \gamma = -0,509 |Z_+| |Z_-| \sqrt{I}$;
- 3) $a = a_+ a_-$;



$$4) U = a N_A \frac{Z^2 \cdot e^2}{r_0} \left(1 - \frac{\delta}{r_0}\right);$$

$$5) \lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}.$$

7. Зависит ли радиус ионной атмосферы от концентрации сильного электролита?

- 1) не зависит;
- 2) чем больше концентрация, тем меньше радиус ионной атмосферы;
- 3) чем больше концентрация, тем больше радиус ионной атмосферы;
- 4) с ростом концентрации сначала ионный радиус растет, а потом уменьшается;
- 5) с ростом концентрации сначала ионный радиус уменьшается, а затем растет.

8. Как запишется первое приближение Дебая – Гюккеля для $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$?

$$1) \lg \gamma_{\pm}^+ = -\frac{2A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} A \sqrt{I};$$

$$2) \lg \gamma_{\pm}^+ = -2A \sqrt{I};$$

$$3) \lg \gamma_{\pm}^+ = -3A \sqrt{I};$$

$$4) \lg \gamma_{\pm}^+ = -A \sqrt{I};$$

$$5) \lg \gamma_{\pm}^+ = -\frac{3A\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}.$$

9. Теория Дебая – Гюккеля:

- 1) характеризует ион-ионное взаимодействие;
- 2) характеризует ион-дипольное взаимодействие;
- 3) характеризует диполь-дипольное взаимодействие;
- 4) учитывает донорно-акцепторное взаимодействие;
- 5) применяется для слабых электролитов.

10. Согласно I приближения Дебая – Гюккеля:

- 1) ионы представляют собой точечные заряды;
- 2) ионные радиусы частиц равны их эффективным зарядам;
- 3) ионные радиусы частиц равны их эффективным зарядам;
- 4) ионные радиусы зависят от концентраций;
- 5) ионы представлены как молекулы идеального газа.



11. При каких условиях среднеионный коэффициент активности будет больше единицы:

- 1) не при каких условиях;
- 2) если $\lg \gamma_{\pm}^+ = \frac{|Z_+ Z_- A \sqrt{I}|}{1 + ab \sqrt{I}} < CI$;
- 3) если $\lg \gamma_{\pm}^+ = \frac{|Z_+ Z_- A \sqrt{I}|}{1 + ab \sqrt{I}} > CI$;
- 4) если $I < CI$;
- 5) если $I < 0$.

12. Как запишется I приближения Дебая – Гюккеля для $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$:

- 1) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -A \sqrt{I}$;
- 2) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -6A \sqrt{I}$;
- 3) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -4A \sqrt{I}$;
- 4) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -2A \sqrt{I}$;
- 5) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -5A \sqrt{I}$.

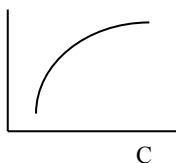
Электролитическая проводимость в растворах электролитов

1. Какова единица измерения молярной электропроводности в системе СИ ?:

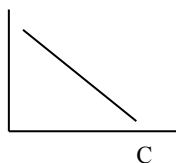
- 1) $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$;
- 2) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;
- 3) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;
- 4) $\text{См} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;
- 5) $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2. Какой рисунок соответствует зависимости удельной электропроводности (χ) от концентрации (C) для сильного электролита?

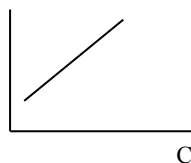
1) χ

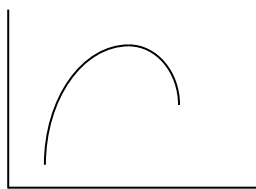


2) χ

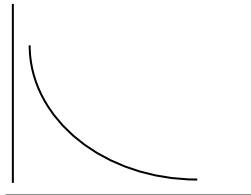


3) χ



4) χ 

C

5) χ 

C

3. Какое из уравнений соответствует закону разбавления Оствальда для слабого электролита НСООН:

- 1) $K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$;
- 2) $K_D = \frac{\alpha \cdot C}{1 - \alpha^2}$;
- 3) $K_D = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$;
- 4) $K_D = \alpha^2 \cdot C$;
- 5) $K_D = \frac{\alpha^4 \cdot C^3}{1 - \alpha}$.

4. В чем заключается эффект Вина?

- 1) в увеличении эквивалентной электропроводности раствора электролита с ростом градиента потенциала;
- 2) в изменение коэффициента активности с ростом ионной силы раствора;
- 3) в увеличение эквивалентной электропроводности раствора электролита с ростом частоты тока;
- 4) в возникновение “ионных двойников” при уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя;
- 5) в уменьшение электропроводности слабого электролита с ростом концентрации.

5. В чем причина эффекта Дебая – Фалькенгагена?

- 1) сокращается амплитуда колебаний ионов, не нарушается симметрия ионной атмосферы;
- 2) сокращается амплитуда колебаний ионов, устраняется электрофоретический эффект;
- 3) уменьшается степень диссоциации электролита;
- 4) увеличивается диэлектрическая проводимость среды;
- 5) усиливается взаимодействие между ионами.



6. Какое уравнение носит название уравнения Онзагера?

- 1) $\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$;
- 2) $\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty})\sqrt{C}$;
- 3) $\lg \gamma = -0,509|Z_+||Z_-|\sqrt{I}$;
- 4) $\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty})\sqrt{C} + \varphi(C)$;
- 5) $\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B)\sqrt{C}$.

7. Какое уравнение выражает зависимость изменение молярной электропроводности от концентрации в концентрированных растворах сильных электролитов?

- 1) $\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$;
- 2) $\lambda = \lambda_{\infty} + (A + B\lambda_{\infty})\sqrt{C}$;
- 3) $\lg \gamma = -0,509|Z_+||Z_-|\sqrt{I}$;
- 4) $\lambda = \lambda_{\infty} + (A + B\lambda_{\infty})\sqrt{C} + \varphi(C)$;
- 5) $\lg \gamma_{\pm}^+ = -\frac{Z_+ \cdot Z_- \cdot A\sqrt{I}}{1 + ab\sqrt{I}}$.

8. Что называется удельной электрической проводимостью раствора электролита (если она выражена в См·м⁻¹)?

- 1) электропроводность столбика раствора длиной 1 см между электродами, площадью 1 см²;
- 2) электропроводность раствора, содержащего 1 г-экв, растворенного вещества и заключенного между электродами;
- 3) электропроводность столбика раствора, заключенного между электродами на расстоянии 1 м и площадью 1 м²;
- 4) электропроводность столбика раствора электролита, содержащего 1 моль вещества и заключенного между электродами на расстоянии 1 м;
- 5) электропроводность столбика раствора, заключенного между электродами на расстоянии 1 м и площадью 1 см².

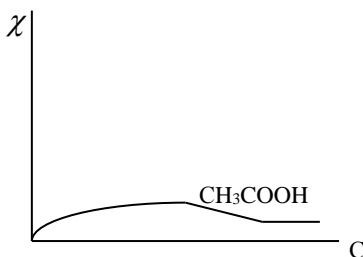
9. Что называется молярной электрической проводимостью (если она выражена в См· м²· моль⁻¹)?

- 1) электропроводность раствора электролита, заключенного между электродами, находящимися на расстоянии 1 м;
- 2) электропроводность 10 м³ раствора, содержащего 1 моль электролита, заключенного между электродами на расстоянии 1 м;
- 3) электропроводность 1 м³ раствора, содержащего 1 моль электролита, заключенного между электродами, имеющие поверхность 1 м²;
- 4) электропроводность раствора, содержащего 1 моль вещества и заключенного между электродами на расстоянии 1 см;



5) электропроводность раствора, содержащего 1 моль вещества и заключенного между электродами на расстоянии 1 м.

10. Почему с ростом концентрации удельная электрическая проводимость слабых электролитов сначала растет, потом падает?



- 1) усиливаются силы электростатического отталкивания и притяжения;
- 2) уменьшается коэффициент активности и проводимость падает;
- 3) увеличивается вязкость раствора, усиливается ион-ионное взаимодействие;
- 4) увеличивается вязкость раствора, ион-ионное взаимодействие и уменьшается степень диссоциации;
- 5) увеличивается ион-ионное взаимодействие и увеличивается степень диссоциации.

11. Какова связь между удельной (в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$) и молярной (в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) электропроводностями раствора электролита?

- 1) $\lambda = \frac{\chi}{C}$;
- 2) $\lambda = \frac{1000 \cdot \chi}{C}$;
- 3) $\lambda = \frac{\chi}{V}$;
- 4) $\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{V}$;
- 5) $\lambda = \frac{\chi}{C \cdot 1000}$.

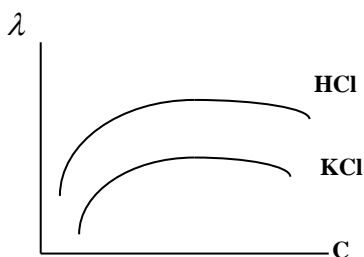
12. Укажите на два закона, найденные Кольраушем для молярной электропроводности растворов электролитов:

- 1) $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$, $\lambda = \chi C$;



- 2) $\lambda_{\infty} \cdot \chi = \text{const}; \lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$;
- 3) $K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}, \lg \gamma_{\pm} = -A\sqrt{I}$;
- 4) $f = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \lambda = F U_0$;
- 5) $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-, \lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$.

13. Почему с ростом концентрации эквивалентная электропроводность сильных электролитов уменьшается?



- 1) увеличиваются степень диссоциации и коэффициент активности;
- 2) уменьшается коэффициент активности и увеличивается степень диссоциации;
- 3) увеличивается вязкость раствора, ион-ионное взаимодействие и плотность ионной атмосферы;
- 4) увеличивается плотность ионной атмосферы и растет коэффициент активности;
- 5) увеличивается плотность ионной атмосферы и уменьшается коэффициент активности.

14. Выразите константу полной диссоциации уксусной кислоты через электрическую проводимость ($\lambda, \lambda_{\infty}$) и общую концентрацию C :

- 1) $K = \frac{\lambda C}{\lambda_{\infty}(\lambda - \lambda_{\infty})}$;
- 2) $K = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)}$;
- 3) $K = \frac{\lambda_{\infty} C}{\lambda(\lambda_{\infty} - \lambda)C}$;



$$4) K = \frac{\lambda_{\infty}^2 C}{\lambda(\lambda_{\infty} - \lambda)} ;$$

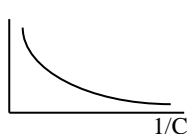
$$5) K = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} + \lambda)} .$$

15. Укажите на графическую зависимость эквивалентной (молярной) электропроводности раствора от разбавления ($1/C$):

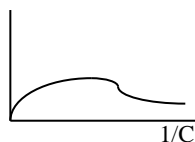
1) λ



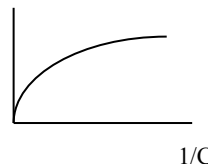
2) λ



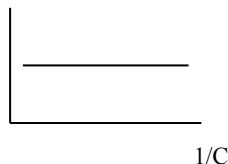
3) λ



4) λ



5) λ

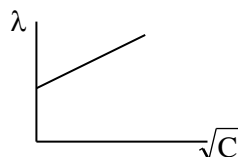
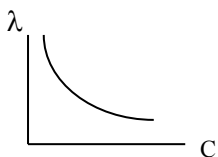


16. Укажите на уравнение и график зависимости молярной электропроводности сильного электролита от концентрации согласно уравнению Кольрауша:

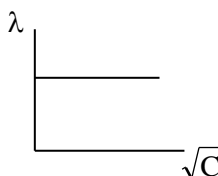
1) $\lambda = \frac{\chi}{C}$

2) $\lambda = \chi \cdot V \cdot 1000$

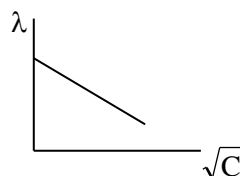
3) $\lambda = \lambda_{\infty} + (a + b)\sqrt{C}$



4) $\lambda = \lambda_{\infty} + A\sqrt{C}$



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



17. Чем объясняется уменьшение электропроводности растворов электролитов с увеличением концентрации с точки зрения теории Дебая – Онзагера?

- 1) уменьшением вязкости растворителя;
- 2) влиянием диэлектрической постоянной растворителя;
- 3) увеличением поляризации электрода;
- 4) уменьшением поляризации электрода;
- 5) наличием связи с тормозящим действием электрофоретического и релаксационного эффектов.

18. Укажите на уравнение Онзагера, выражающего зависимость молярной электропроводности от концентрации для I,I-валентного электролита:

- 1) $\lambda = \lambda_{\infty} \alpha$;
- 2) $\lambda = \lambda_{\infty} - A \sqrt{C}$;
- 3) $\lambda = \lambda_{\infty} + A \sqrt{C}$;
- 4) $\lambda = \lambda_{\infty} - (a+b) \sqrt{C}$;
- 5) $\lambda = \lambda_{\infty} - (A_p + A_z \lambda_{\infty}) \sqrt{C}$.

19. Объясните причину увеличения электрической проводимости до своего максимального значения при достаточно высокой напряженности электрического поля (эффект Вина):

- 1) устраняется электрофоретическое торможение;
- 2) устраняется релаксационное торможение;
- 3) уменьшается вязкость среды;
- 4) ион не успевает образовать новую ионную атмосферу;
- 5) разрушается симметрия ионной атмосферы.

20. Объясните причину увеличения электрической проводимости раствора электролита в электрическом поле высокой частоты:

- 1) исчезают релаксационный и электрофоретический эффекты торможения;
- 2) устраняется эффект релаксационного торможения;
- 3) полностью исчезает ионная атмосфера;
- 4) устраняется эффект электрофоретического торможения;
- 5) увеличивается скорость движения ионов вследствие увеличения вязкости среды.

21. Какова единица измерения удельной электропроводности в системе СИ?

- 1) $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;
- 2) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$;
- 3) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$;

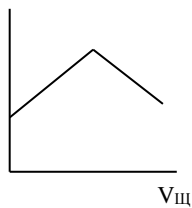


4) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}$;

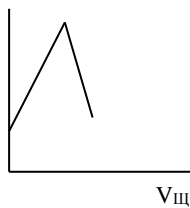
5) См.

22. Укажите на кривую кондуктометрического титрования слабой кислоты сильным основанием:

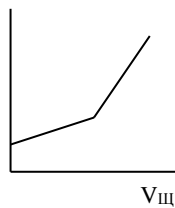
1) λ



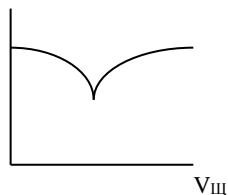
2) λ



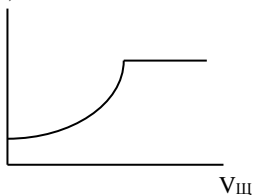
3) λ



4) λ

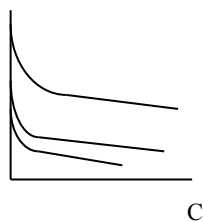


5) λ

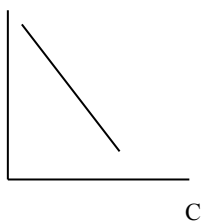


23. Какой рисунок соответствует зависимости молярной электропроводности (λ) от концентрации (c)?

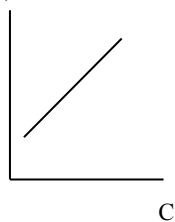
1) λ



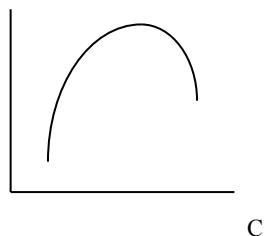
2) λ



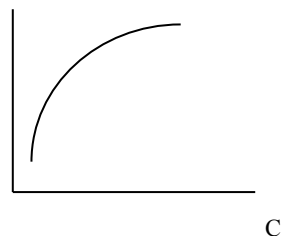
3) λ



4) λ



5) λ



24. Укажите на уравнение, соответствующее закону разбавления Оствальда для слабого электролита H_3PO_4 :

- 1) $K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$;
- 2) $K_D = \frac{\alpha \cdot C}{1 - \alpha^2}$;
- 3) $K_D = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$;
- 4) $K_D = \alpha^2 \cdot C$;
- 5) $K_D = \frac{\alpha^4 \cdot C^3}{1 - \alpha}$.

25. Как можно определить значение предельной электропроводности слабого электролита?

- 1) определяется экспериментально;
- 2) рассчитывается из значения удельной электропроводности;
- 3) рассчитывается из значения константы диссоциации;
- 4) определяется из графика зависимости $\lambda = f(\sqrt{C})$;
- 5) рассчитывается по закону Кольрауша.

26. В чем заключается эффект Дебая – Фалькенгагена?

- 1) в увеличении эквивалентной электропроводности раствора электролита с ростом градиента потенциала;
- 2) в изменении коэффициента активности с ростом ионной силы раствора;
- 3) в увеличении эквивалентной электропроводности раствора электролита с ростом частоты тока;
- 4) в возникновении “ионных двойников” при уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя;
- 5) в уменьшении электропроводности слабого электролита с ростом его концентрации.

27. В чем причина эффекта Вина?

- 1) сокращается амплитуда колебаний ионов, не нарушается симметрия ионной атмосферы;
- 2) сокращается амплитуда колебаний ионов, устраняется электрофоретический эффект;
- 3) скорость движения ионов очень высока, ионная атмосфера не успевает образоваться;
- 4) увеличение диэлектрической проницаемости среды;
- 5) усиливается взаимодействие между ионами.



28. Какое уравнение носит название уравнения Кольрауша?

- 1) $\lambda = \lambda_{\infty} - A \sqrt{C}$;
- 2) $\lambda = \lambda_{\infty} + (A+B \lambda_{\infty}) \sqrt{C}$;
- 3) $\lg \gamma = -0,509 |Z_+| |Z_-| \sqrt{I}$;
- 4) $\lambda = \lambda_{\infty} + (A+B \lambda_{\infty}) \sqrt{C} + \varphi(C)$;
- 5) $\lambda = \lambda_{\infty} - (A+B) \sqrt{C}$.

29. Как выражается закон разведения Оствальда для уксусной кислоты через предельную молярную электропроводность раствора?

$$1) K_D = \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}\right)^{1/2} \cdot C}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}} ;$$

$$2) K_D = \frac{\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \cdot C}{1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}}}$$

$$3) K_D = \frac{\frac{\lambda^4}{\lambda_{\infty}} \cdot C^3}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}}$$

$$4) K_D = \frac{\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}}$$

$$5) \lambda = \lambda_{\infty} - A \sqrt{C} .$$

30. При 18°C $\lambda_{\infty Na+} = 44,4$ (См·см² ·г-эquiv⁻¹); $\lambda_{\infty H+} = 315$; $\lambda_{\infty CH_3COOH} = 78,1$. Определите значение константы диссоциации уксусной кислоты, если удельная электропроводность χ (при $C = 0,0001$ н) = $4,1 \cdot 10^{-5}$ См·см⁻¹:

- 1) $1,57 \cdot 10^{-5}$;
- 2) 2,5;
- 3) 10,56;



- 4) $1 \cdot 10^{-10}$;
- 5) $1 \cdot 10^{-20}$.

31. Чему равна эквивалентная электропроводность 0,0016 М водного раствора KCl по уравнению Онзагера при 20°C, если $A_P = 60,20$; $A_E = 0,229$;

$$\lambda_{\infty} = 149,82 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1};$$

- 1) 200,51;
- 2) 146,04;
- 3) 154,91;
- 4) 199,03;
- 5) 171,71.

32. Как изменяется удельная электрическая проводимость электролитов с ростом их концентрации?

- 1) падает;
- 2) растет;
- 3) характер зависимости различный для разных электролитов;
- 3) проходит через максимум;
- 4) при низких концентрациях падает, а затем начинает расти.

33. Как изменяется эквивалентная электрическая проводимость сильных электролитов с ростом их концентрации?

- 1) падает;
- 2) остается постоянной;
- 3) для разных электролитов зависимость разная;
- 4) при низких концентрациях растет, а затем падает;
- 5) проходит через максимум.

34. С увеличением температуры электропроводность растворов:

- 1) уменьшается;
- 2) растет;
- 3) сначала уменьшается, затем растет;
- 4) сначала растет, затем уменьшается;
- 5) остается постоянной;

35. Причиной увеличения электропроводности с повышением температуры является:

- 1) уменьшение вязкости среды;
- 2) увеличение вязкости среды;
- 3) уменьшение диэлектрической постоянной растворителя;
- 4) увеличение диэлектрической постоянной раствора;
- 5) уменьшение ион-ионного взаимодействия.

36. Зависимость $\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$ является уравнением:

- 1) Дебая – Гюккеля;



- 2) Онзагера;
- 3) Кольрауша;
- 4) Оствальда;
- 5) Вант-Гоффа.

37. Зависимость $\lambda = \lambda_{\infty} - (A_{\infty} + A_p \cdot \lambda_{\infty})\sqrt{C}$ является уравнением:

- 1) Дебая – Гюккеля;
- 2) Онзагера;
- 3) Кольрауша;
- 4) Оствальда;
- 5) Вант-Гоффа.

38. Как зависит радиус ионной атмосферы от концентрации сильного электролита?

- 1) с увеличением концентрации радиус уменьшается;
- 2) с увеличением концентрации радиус увеличивается;
- 3) с увеличением концентрации величина радиуса проходит через максимум;
- 4) с увеличением концентрации величина радиуса проходит через минимум;
- 5) радиус ионной атмосферы не зависит от концентрации.

39. Молярная электрическая проводимость – это (см·м²·моль⁻¹):

- 1) проводимость раствора, содержащего 1 г-моль вещества и заключенного между электродами на расстоянии 1м;
- 2) проводимость 1 молярного раствора электролита;
- 3) проводимость 1 молярного одно-одно зарядного электролита;
- 4) проводимость 1 моляльного раствора электролита;
- 5) все ответы не верны.

Числа переноса

1. Укажите на формулу, по которой можно рассчитать число переноса по методу подвижной границы:

- 1) $t_- = - \frac{2E}{RT} \left(\frac{\partial E}{\partial \ln a_-^+} \right);$
- 2) $t_- = - \left(\frac{\partial E}{\partial \ln a_-^+} \right);$
- 3) $t_- = - \frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial E}{\partial \ln a_-^+} \right);$
- 4) $t_- = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial E}{\partial \ln a_-^+} \right);$



$$5) \quad t_- = - \frac{E}{2RT} \left(\frac{\partial E}{\partial \ln a_-} \right).$$

2. Что называется числом переноса ионов?

- 1) это количество электричества, перенесенное через раствор электролита;
- 2) это количество электричества, перенесенное данным видом ионов;
- 3) это доля количества электричества, перенесенное данным электролитом;
- 4) это доля количества электричества, перенесенное данным видом иона;
- 5) это количество электричества, перенесенное катионом и анионом электролита за определенный промежуток времени.

3. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении KClO_4 при 298 К равна $12,28 \text{ м}^2/\text{г-экв Ом}^{-1}$. Число переноса иона ClO_4^- равно 0,481. Определить подвижности ионов K^+ и ClO_4^- .

- 1) $\lambda_{\text{K}^+} = 7,1 \quad \lambda_{\text{ClO}_4^-} = 5,18;$
- 2) $\lambda_{\text{K}^+} = 6,38 \quad \lambda_{\text{ClO}_4^-} = 5,94;$
- 3) $\lambda_{\text{K}^+} = 5,8 \quad \lambda_{\text{ClO}_4^-} = 6,48;$
- 4) $\lambda_{\text{K}^+} = 5,18 \quad \lambda_{\text{ClO}_4^-} = 7,1;$
- 5) $\lambda_{\text{K}^+} = 6,48 \quad \lambda_{\text{ClO}_4^-} = 5,8.$

4. Эквивалентная электропроводность раствора NH_4Cl при бесконечном разбавлении при 298 К равна $13,05 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2/\text{г-экв}$. Число переноса равно 0,502. Определить подвижности ионов NH_4^+ и Cl^- .

- 1) $\lambda_{\text{Cl}^-} = 6,50 \quad \lambda_{\text{NH}_4^+} = 6,55;$
- 2) $\lambda_{\text{Cl}^-} = 6,65 \quad \lambda_{\text{NH}_4^+} = 6,40;$
- 3) $\lambda_{\text{Cl}^-} = 6,35 \quad \lambda_{\text{NH}_4^+} = 6,70;$
- 4) $\lambda_{\text{Cl}^-} = 6,40 \quad \lambda_{\text{NH}_4^+} = 6,65;$
- 5) $\lambda_{\text{Cl}^-} = 6,55 \quad \lambda_{\text{NH}_4^+} = 6,50.$

5. Число переноса NH_4^+ в соли NH_4Cl равно 0,488. Чему равно число переноса Cl^- :

- 1) 0,505;
- 2) 0,515;



- 3) 0,512;
- 4) 0,501;
- 5) 0,504.

6. Число переноса иона ClO_4^- равно 0,475. Чему равно число переноса K^+ в соли KClO_4 :

- 1) 0,501;
- 2) 0,511;
- 3) 0,525;
- 4) 0,495;
- 5) 0,505.

7. В каком из уравнений содержится ошибка:

- 1) $t_+ = 1 - t_-$;
- 2) $t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$;
- 3) $t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$;
- 4) $t_+ = \frac{\Delta C_A}{\Delta C_A + \Delta C_K}$;
- 5) $t_+ = \frac{Q_+ + Q_-}{Q_+}$.

8. Какое уравнение записано неверно:

- 1) $\frac{t_+}{t_-} = \frac{U_+}{U_-}$;
- 2) $t_+ = \frac{I_+}{I}$;
- 3) $t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-}$;
- 4) $t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$;
- 5) $t_+ = 1 + t_-$.

9. Каково соотношение числа переноса Cl^- в 0,01 М NaCl и в 0,01 М KCl ?

- 1) они одинаковы;
- 2) они разные;



- 3) их нельзя сравнивать;
- 4) при низких температурах одинаковы, а при высоких – разные;
- 5) все ответы не верные.

10. Диффузионный потенциал ($G_{\text{дифф}}$):

- 1) равен нулю при равенстве чисел переноса катиона и аниона;
- 2) равен единице;
- 3) достигает максимума при равенстве чисел переноса катиона и аниона;
- 4) достигает минимума при равенстве чисел переноса катиона и аниона;
- 5) не связан с числами переноса катиона и аниона.

11. По методу Гитторфа числа переноса определяют по следующей формуле:

$$1) \quad t_{\text{иона}} = \frac{\Delta C_K + \Delta C_A}{Q};$$

$$2) \quad t_{\text{иона}} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}};$$

$$3) \quad t = \frac{\Delta C_K}{\Delta C_K + \Delta C_A};$$

$$4) \quad t_+ = \frac{\Delta C_K}{\Delta C_K + \Delta C_A};$$

$$5) \quad t_{\text{иона}} = \frac{V \cdot C \cdot F}{I \cdot t}.$$

**Термодинамика электрохимических процессов, электродвижущие силы и электродные потенциалы. Двойной электрический слой.
Равновесие на границе электрод – раствор**

1. Если при контакте металлической пластинки с раствором одноименной соли поверхность не разряжается и при этом химический потенциал катиона металла равен химическому потенциалу металла, т.е.

$\mu_{M^+} = \mu_M^0$, то такие растворы называются:

- 1) идеальными;
- 2) реальными;
- 3) нулевыми;
- 4) разбавленными;
- 5) концентрированными.

2. Если энергия сольватации ионов (U_{solv}) больше работы выхода катионов (U_M), то металл (М), погруженный в такой раствор заряжается:

- 1) положительно;
- 2) отрицательно;



- 3) имеет нулевой заряд;
- 4) их нельзя сравнить;
- 5) все ответы не верны.

3. Если энергия сольватации ионов (U_{solv}) меньше работы выхода катионов (U_m), то металл (М), погруженный в такой раствор заряжается:

- 1) положительно;
- 2) отрицательно;
- 3) имеет нулевой заряд;
- 4) их нельзя сравнить;
- 5) все ответы не верны.

4. $\mu_{\text{э.х}} = \mu_{\text{х}} + Z_e Y$ – это формула для расчета:

- 1) гальвани потенциала;
- 2) вольта-потенциала;
- 3) электрохимического потенциала;
- 4) внутреннего потенциала;
- 5) поверхностного потенциала.

5. Как связана ЭДС обратимо работающего гальванического элемента с энергией Гиббса?

- 1) $nFE = \Delta G$;
- 2) $nFE = -\Delta G$;
- 3) $nFE > \Delta G$;
- 4) $nFE < \Delta G$;
- 5) все ответы не верны.

6. Чему равна ЭДС цепи $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}, \text{Zn}$, если $\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763$, а $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337$.

- 1) 1,1 В;
- 2) 1,4 В;
- 3) 0,91 В;
- 4) 0,98 В;
- 5) 1,5 В.

7. Если в гальваническом элементе $2\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{3+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^+$, какой из электродов будет иметь более положительное значение стандартного потенциала?

- 1) $\varepsilon_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$;
- 2) $\varepsilon_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^+}^0$;
- 3) такая реакция не пойдет;
- 4) их нельзя сравнить, эти элементы окислители;
- 5) все ответы не верны.



8. К какому типу электродов относится $\varepsilon_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0$?

- 1) первого рода;
- 2) второго рода;
- 3) сложный окислительно-восстановительный электрод;
- 6) ион-селективный электрод;
- 7) все ответы не верны.

9. К какому типу электродов относится $\varepsilon_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}}^0$?

- 1) первого рода;
- 2) второго рода;
- 3) сложный окислительно-восстановительный электрод;
- 4) ион-селективный электрод;
- 5) газовый электрод.

**10. Реакция, протекающая на хингидронном электроде:
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ хинон(х) гидрохинон(г/х)
Как запишется уравнение Нернста для этого электрода?**

- 1) $\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{X}}}{a_{\text{Г/Х}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}$;
- 2) $\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{X}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Г/Х}}}$;
- 3) $\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{X}}}{a_{\text{Г/Х}}}$;
- 4) $\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Г/Х}} \cdot a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{X}}}$;
- 5) $\varepsilon = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{X}}}{a_{\text{Г/Х}}}$.

11. Стандартные электродные потенциалы Cu^+/Cu и Cu^{2+}/Cu равны соответственно 0,520 В и 0,337 В. Определить стандартный окислительно-восстановительный потенциал Cu^{2+}/Cu по правилу Лютера.

- 1) 0,168 В;
- 2) 0,171 В;
- 3) 0,154 В;
- 4) 0,220 В;
- 5) 0,151 В.

12. Можно ли установить направление реакции, протекающей в гальваническом элементе, по стандартным электродным потенциалам?



- 1) нет, этих данных не достаточно; можно ли установить направление реакции, протекающей в
- 2) можно, на более отрицательном электроде идет реакция окисления, а на положительном – восстановления;
- 3) можно, на более отрицательном электроде идет реакция восстановления, а на положительном – окисления;
- 4) нет, так как помимо значения стандартных электродных потенциалов еще необходимо знать pH среды и температуру;
- 5) все ответы не верны.

13. Если в гальваническом элементе оба электрода одинаковы, на них протекают одинаковые полуреакции, но в противоположных направлениях, то такие цепи относятся:

- 1) к химическим;
- 2) к концентрационным;
- 3) к физическим;
- 4) к сложным окислительно–восстановительным;
- 5) такие системы не существуют.

14. Если в гальваническом элементе электроды разные, на них протекают разные полуреакции, а энергия суммарной реакции переходит в электрическую, то такие цепи называют:

- 1) химическими;
- 2) концентрационными;
- 3) физическими;
- 4) окислительно-восстановительными;
- 5) все ответы не верны.

15. Схема гальванического элемента $\text{Cd}/\text{CdCl}_2/\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cd}$. р-р тв. Укажите на электрод II рода:

- 1) CdCl_2/Cd ;
- 2) Cd^{2+}/Cd и $\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}$;
- 3) $\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}$;
- 4) нет электродов II рода;
- 5) все ответы не верны.

16. Схема гальванического элемента $\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}^+/\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}/\text{Pt}$. Укажите на электрод II рода:

- 1) $\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$;
- 2) $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$;
- 3) $\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$ и $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$;
- 4) элемент не содержит электрод II рода;
- 5) все ответы не верны.

17. В каком из растворов KCl при 298 K потенциал хлор-серебряного электрода будет больше: 0,001 m; 0,01m; 0,1m или 1m.



- 1) 0,1м;
- 2) 0,001м;
- 3) 0,01м;
- 4) 1м;
- 5) потенциал не зависит от концентрации KCl.

18. Составьте электрод II рода, если имеются Ag (металл), Pt (металл), соли AgNO_3 , K_2CrO_4 , AgNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Ag_2CrO_4 , HNO_3 , H_2O .

- 1) CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Pt}$;
- 2) NO_3^- , NO_2^-/Pt ;
- 3) $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Ag}_2\text{CrO}_4, \text{Ag}$;
- 4) $\text{NO}_3^-/\text{AgNO}_3, \text{Ag}$;
- 5) $\text{NO}_2^-/\text{AgNO}_2, \text{Ag}$.

19. Стандартные электродные потенциалы Fe^{2+}/Fe и Fe^{3+}/Fe равны соответственно -0,440В и -0,036В. Определить стандартный окислительно-восстановительный потенциал $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ по правилу Лютера.

- 1) 0,707;
- 2) 0,814;
- 3) 0,820;
- 4) 0,772;
- 5) 0,798.

20. Электрод H^+/H_2 , Pt относится:

- 1) к электроду I рода;
- 2) к электроду II рода;
- 3) к окислительно-восстановительным электродам;
- 4) к газовым электродам;
- 5) к ион-селективным электродам.

21. Если химический потенциал катиона металла (μ_m^{n+}) больше химического потенциала металла (μ_m), опущенного в раствор соли этого металла, ее поверхность:

- 1) заряжается положительно;
- 2) заряжается отрицательно;
- 3) не заряжается;
- 4) подвергается анодному растворению;
- 5) все ответы не верны.

22. Если химический потенциал катиона металла (μ_m^{n+}) меньше химического потенциала металла (μ_m), опущенного в раствор соли этого металла, ее поверхность:

- 1) заряжается положительно;
- 2) заряжается отрицательно;



- 3) не заряжается;
- 4) подвергается анодному растворению;
- 5) все ответы не верны.

23. Если химический потенциал катиона металла (μ_m^{n+}) равен химическому потенциалу металла (μ_m), опущенного в раствор соли этого металла, ее поверхность:

- 1) заряжается положительно;
- 2) заряжается отрицательно;
- 3) не заряжается;
- 4) подвергается анодному растворению;
- 5) все ответы не верны.

24. Заряженная поверхность вместе с прилегающим к ней слоем противоионов называется:

- 1) электродвижущей силой гальванического элемента;
- 2) поверхностным потенциалом;
- 3) вольта-потенциалом;
- 4) электрохимическим потенциалом;
- 5) двойным электрическим слоем.

25. Двойной электрический слой представляет собой тип плоского конденсатора, в котором к заряженной поверхности электрода жестко притянуты противоионы. Это модель:

- 1) Гуи и Чапмена;
- 2) Штерна;
- 3) Гельмгольца;
- 4) Грема;
- 5) Вант-Гоффа.

26. Электрохимическая система, в которой энергия химической реакции переходит в электрическую, называют:

- 1) топливным элементом;
- 2) гальваническим элементом;
- 3) электролизной системой;
- 4) системой Гитторфа;
- 5) все ответы не верны.

27. Укажите на уравнение Нернста:

- 1) $nFE = \Delta G$;
- 2) $nFE = -\Delta G$;
- 3) $nFE = A_{\max}$;
- 4) $nFE = -A_{\max}$;
- 5) все ответы не верны.



28. Константу равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе, можно определить на основании значения:

- 1) ЭДС (E);
- 2) ΔG ;
- 3) A_{\max} ;
- 4) E^0 ;
- 5) $\partial E / \partial T$.

29. Скачок потенциала между двумя точками, расположенными внутри этих двух фаз, называют:

- 1) вольта-потенциалом;
- 2) внутренним потенциалом;
- 3) поверхностным потенциалом;
- 4) гальваническим потенциалом;
- 5) стандартным потенциалом.

30. Скачок потенциалов между двумя точками в вакууме, расположенными вблизи поверхности двух различных фаз, называется:

- 1) вольта-потенциалом;
- 2) внутренним потенциалом;
- 3) поверхностным потенциалом;
- 4) гальваническим потенциалом;
- 5) потенциалом сравнения.

31. Цепь, составленная из проводников I и II рода таким образом, что на обоих концах расположен один и тот же проводник I рода, называется:

- 1) правильно разомкнутой;
- 2) обратимой;
- 3) не обратимой;
- 4) концентрационной;
- 5) физической.

32. Укажите номер неверного ответа. ЭДС обратимо работающего гальванического элемента всегда...

- 1) положительна;
- 2) равна разности $E_k - E_a$;
- 3) $E = -\Delta G / nF$;
- 4) $E = A_{\max} / nF$;
- 5) отрицательна.

33. С какой из термодинамических величин непосредственно связан температурный коэффициент ЭДС?

- 1) $(\partial E / \partial T)_{P,T} = A_{\max}$;
- 2) $(\partial E / \partial T)_{P,T} = -\Delta G$;
- 3) $(\partial E / \partial T)_{P,T} = \Delta H$;



4) $(\partial E/\partial T)_{P,T} = \Delta S/nF$;

5) $(\partial E/\partial T)_{P,T} = Q_P$.

34. Температурный коэффициент ЭДС показывает:

- 1) как изменяется ЭДС гальванического элемента при нагревании;
- 2) как изменяется ЭДС обратимо работающего гальванического элемента при замене сильного электролита на слабый;
- 3) во сколько раз изменяется ЭДС элемента при нагревании на 1° ;
- 4) во сколько раз изменяется ЭДС элемента при увеличении концентрации электролита;
- 5) все ответы не верны.

35. $-nFE+nFT(\partial E/\partial T)=$

- 1) ΔS ;
- 2) ΔH ;
- 3) A_{\max} ;
- 4) ΔG ;
- 5) Q_P .

36. Какое из уравнений записано неверно?

- 1) $\Delta S = nF(\partial E/\partial T)$;
- 2) $\Delta H = -nFE+nFT(\partial E/\partial T)$;
- 3) $\Delta G = -nFE$;
- 4) $\Delta G = \Delta H-T\Delta S$;
- 5) $\Delta S = -nFT(\partial E/\partial T)$.

37. Если для обратимо работающего гальванического элемента температурный коэффициент $(\partial E/\partial T) > 0$, то:

- 1) $\Delta S > 0$;
- 2) $\Delta S < 0$;
- 3) $\Delta S = 0$;
- 4) $\Delta S > 0$;
- 5) $0 < \Delta S < 1$.

38. Если для обратимо работающего гальванического элемента температурный коэффициент $(\partial E/\partial T) < 0$, то:

- 1) $\Delta S > 0$;
- 2) $\Delta S < 0$;
- 3) $\Delta S = 0$;
- 4) $\Delta S > 0$;
- 5) $0 < \Delta S < 1$.

39. Если температурный коэффициент ЭДС равен нулю, то:

- 1) $\Delta G = -nFE$;
- 2) $\Delta S = nF(\partial E/\partial T)$;
- 3) $E = Q_P/nF$;



4) $\Delta G = A_{\max}$;

5) $A_{\max} = Q_P$.

40. Согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца: $A = Q_P + T(\partial A/\partial T)_P$, при каких условиях гальванический элемент работает с нагревом?

1) $A < Q_P$;

2) $A > Q_P$;

3) $A = Q_P$;

4) $(\partial E/\partial T) = 0$;

5) $\Delta G = -A_{\max}$.

41. Согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца: $A = Q_P + T(\partial A/\partial T)_P$, при каких условиях гальванический элемент работает с охлаждением?

1) $A < Q_P$;

2) $A > Q_P$;

3) $A = Q_P$;

4) $(\partial E/\partial T) = 0$;

5) $\Delta G = -A_{\max}$.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2006. – 528 с.
2. Краснов К.С. и др. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. – 319 с.
3. Денисов Е.Т. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000. – 565 с.
4. Семиохин И.А. и др. Кинетика химических реакций. – М.: МГУ, 1995. – 347 с.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос, 2006. – 672 с.
6. Оспанова А.К., Сейлханова Г.А., Сыздыков Л.И., Жусупова А.К. Физическая химия. Часть 2. Тесты и программа курса. – Алматы: Қазак университеті, 2016. – 126 с.
7. Зимон А.Д. Физическая химия. – М.: Агар, 2003. – 320 с.
8. Оспанова А.К., Сейлханова Г.А., Панова Е.Н. Лабораторный практикум по физической химии для специальности «химическая, экологическая, криминалистическая экспертизы»: учебное пособие. – Алматы: Қазак университеті, 2004. – 81 с.



СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ.....	5
Предмет и задачи химической кинетики	5
Скорость химической реакции	8
Факторы, влияющие на скорость химической реакции.....	12
Основной постулат химической кинетики	12
Порядок реакции и молекулярность реакции	13
Формальная кинетика элементарных гомогенных односторонних реакций в закрытых системах	15
Методы определения порядка и константы скорости простых химических реакций в закрытых системах.....	24
Влияние температуры на скорость химической реакции.....	32
Катализ.....	42
Гомогенный катализ.....	43
Кислотно-основной катализ	46
Гетерогенный катализ	47
Кинетика гетерогенных каталитических реакций. Теории гетерогенного катализа. Адсорбционная теория Ленгмюра.....	52
Мультиплетная теория катализа А.А. Баландина	56
Теория активных ансамблей Н.И. Кобозева.....	60
Электронные представления в гетерогенном катализе	62
<i>Тестовые вопросы</i>	<i>64</i>
ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ	94
Электрохимия, предмет и задачи электрохимии	94



Теории электролитов.....	95
Энергия кристаллической решетки.....	98
Энергия сольватации.....	101
Термодинамическая теория растворов электролитов.....	103
Теория сильных электролитов Дебая – Хюккеля	109
Электропроводность растворов электролитов	114
Кондуктометрия. Кондуктометрические методы исследования	123
Основы теории электрической проводимости Онзагера	131
Эффект релаксации (или асимметрии) и электрофоретический эффект.....	133
Эффекты Вина, Дебая-Фалькенгагена	134
Электрическая проводимость в неводных средах	136
Интерпретация понятий кислоты и основания во взглядах Аррениуса – Оствальда, Бренстеда, Льюиса и М.И. Усановича.....	139
Законы электролиза.	
Числа переноса ионов.....	146
Термодинамическая трактовка равно весных электродных потенциалов. Классификация электродов	155
Зависимость электродного потенциала от состава раствора и температуры.....	156
Водородная шкала потенциалов.....	156
Термодинамическое обоснование уравнения Нернста.....	158
Классификация электродов	161
Гальванический элемент, ЭДС гальванического элемента.	
Термодинамика гальванических элементов	170
Термодинамика гальванических элементов	172
Классификация гальванических цепей.....	178
Химические цепи.....	178
Концентрационные цепи.....	179
<i>Тестовые вопросы.....</i>	<i>185</i>
Библиографический список	221



Учебное издание

Оспанова Алья Канановна
Сейлханова Гульзия Амангельдыевна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть 2

Учебное пособие

Редактор Э. Сулейменова
Компьютерная верстка У. Молдашевой
Дизайн обложки Я. Горбунова

В оформлении обложки использованы фотографии
с сайта www.ScienceGeek.net

ИБ №13325

Подписано в печать 31.01.2020. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 14 п.л. Тираж 120 экз. Заказ №708.

Издательский дом «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби.

050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71.

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».



9 786010 444171

