

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

ДЛЯ СТУДЕНТІВ-БАКАЛАВРІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ

226 «ФАРМАЦІЯ».

ДИСЦИПЛІНА "ФІЗИЧНА та КОЛОЇДНА ХІМІЯ".

РОЗДІЛИ: «РОЗЧИНИ», «ЕЛЕКТРОХІМІЯ»,

«ХІМІЧНА КІНЕТИКА»

ЧАСТИНА 2

Затверджено на засіданні
кафедри фізичної хімії.
Протокол № 2 від 09.03.2023

Дніпро ДВНЗ УДХТУ 2023 р.

Конспект лекцій для студентів-бакалаврів спеціальності 226 «Фармація». Дисципліна «Фізична та колоїдна хімія». Розділи: «Розчини», «Електрохімія», «Хімічна кінетика». Частина 2. / Укл.: Д.В. Гиренко. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2023. – 130 с.

Укладачі: Д.В. Гиренко, д.х.н.

Відповідальний за випуск А.Б. Веліченко, д.х.н.

Навчальне видання

Конспект лекцій для студентів-бакалаврів спеціальності 226 «Фармація». Дисципліна «Фізична і колоїдна хімія». Розділи: «Розчини», «Електрохімія», «Хімічна кінетика». Частина 2.

Укладач: ГИРЕНКО Дмитро Вадимович

Редактор Л.М. Тонкошкур
Комп'ютерна верстка Т.М. Кижло

Підписано до друку 04.02.23. Формат 60×84 1/16. Папір ксерокс. Друк різнограф. Умов. друк. арк. 1,59. Обл.-вид. арк. 1,65. Тираж 50 прим. Зам. № 42. Свідоцтво ДК № 303 від 27.12.2000.

УДХТУ, 49005, м. Дніпропетровськ-5, просп. Гагаріна, 8.

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ЗМІСТ

1. Розчини неелектролітів. Ідеальні розчини	6
1.1. Способи вираження концентрацій розчинів	7
<i>Моляльна концентрація або моляльність</i>	7
<i>Молярна концентрація або молярність</i>	7
<i>Молярна частка</i>	7
<i>Відсоткова концентрація</i>	8
1.2. Закон Рауля	8
1.3. Кріо- і ебуліоскопічні ефекти	10
1.4. Розчинність газів у рідинах. Закон Генрі.....	13
1.5. Осмос	15
1.6. Закон розподілу. Екстракція	18
2. Аналіз діаграм кипіння. Перегонка	21
2.1. Відхилення від закону Рауля.....	21
<i>Діаграма кипіння рідин, що необмежено розчиненні одна в одній без азеотропу</i>	23
<i>Діаграма кипіння рідин, що необмежено розчинні одна в одній з азеотропом</i>	27
<i>Діаграма кипіння нерозчинених одна в одній рідин</i>	28
<i>Діаграма кипіння рідин, що обмежено розчинні одна в одній</i>	29
<i>Перегонка</i>	31
3. Розчини електролітів.....	34
3.1. Електроліти	34
3.2. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса	36
<i>Загальні положення теорії Арреніуса:</i>	36
<i>Недоліки теорії електролітичної дисоціації Арреніуса</i>	39
3.3. Причини електролітичної дисоціації	39
3.4. Механізм електролітичної дисоціації	40
3.5. Іонна сила розчину	42
3.6. Іонний добуток води. рН	43
3.7. Іон-іонна взаємодія у розчинах електролітів	44
3.8. Теорія сильних електролітів Дебая-Гюккеля	47
3.9. Електрична провідність розчинів. Числа переносу	48
3.10. Питома електропровідність.....	52
3.11. Молярна (еквівалентна) електропровідність.....	54
4. Рівноважні електродні процеси	58

4.1. Електрохімічний потенціал.....	58
4.2. Електрохімічні кола	62
4.3. Рівноважний електродний потенціал. Причини виникнення ПЕШ.....	63
4.4. Будова ПЕШ.....	65
4.5. Стандартний електродний потенціал	66
4.6. Гальванічний елемент.....	68
4.7. Термодинаміка гальванічного елемента	71
4.8. Класифікація електродів.....	72
<i>Електроди 1-го роду.....</i>	<i>72</i>
<i>Електроди 2-го роду.....</i>	<i>73</i>
<i>Окисно-відновні електроди.....</i>	<i>75</i>
<i>Газові електроди.....</i>	<i>76</i>
4.9. Методи визначення рН	77
<i>Визначення рН за допомогою водневого електрода.....</i>	<i>77</i>
<i>Визначення рН за допомогою скляного електрода.....</i>	<i>78</i>
<i>Визначення рН за допомогою хінгідронного електрода.</i>	<i>78</i>
4.10. Закони електролізу	79
5. Хімічна кінетика. Загальні положення.....	81
5.1. Швидкість хімічних реакцій в закритих системах	81
5.2. Головний постулат хімічної кінетики. Закон діючих мас	85
6. Формальна кінетика	86
6.1. Незворотні реакції першого порядку	86
6.2. Незворотні реакції другого порядку	89
6.3. Незворотні реакції третього порядку	92
6.4. Знаходження порядків хімічних реакцій.	94
<i>Метод Вант-Гоффа.....</i>	<i>95</i>
<i>Метод логарифмування.</i>	<i>96</i>
<i>Метод підстановки.</i>	<i>96</i>
<i>Графічний метод.....</i>	<i>97</i>
<i>Визначення порядку реакції за періодом напівперетворення.....</i>	<i>98</i>
<i>Метод надлишкових концентрацій.....</i>	<i>98</i>
7. Кінетика складних реакцій	99
7.1. Паралельні реакції.....	100
7.2. Оборотні реакції.....	102

3.3. Послідовні реакції	107
8. Вплив температури на швидкість хімічних реакцій.....	110
9. Теорії хімічної кінетики	114
9.1. Теорія активних зіткнень (ТАЗ).....	114
9.2. Теорія активованого комплексу (ТАК).....	116
10. Особливості ланцюгових реакцій.....	121
10.1. Нерозгалужені ланцюгові реакції.....	123
10.2. Розгалужені ланцюгові реакції	127
11. Особливості фотохімічних реакцій.	131
11.1. Стадії фотохімічних процесів.	134
11.2. Закони фотохімії.....	137
11.3. Кінетика фотохімічних реакцій.	138
11.4. Фотохімічна сенсибілізація.	139
12. Особливості гетерогенних процесів.....	140
12.1. Вплив температури на кінетику гетерогенних реакцій.....	144
13. Каталіз	146
13.1. Сутність каталізу	147
13.2. Каталітична активність та селективність	149
13.3. Гомогенний каталіз	150
13.4. Кислотно-основний каталіз.....	153
13.5. Автокаталітичні реакції.....	155
13.6. Ферментативний каталіз.....	156
13.7. Гетерогенний каталіз	159
Рекомендована література	163

1. РОЗЧИНИ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ. ІДЕАЛЬНІ РОЗЧИНИ

Істинним розчином називається однофазна система, утворена не менш як двома компонентами. Склад розчину можна змінювати безперервно у певних межах. Істинний розчин відрізняється від колоїдного і механічної суміші тим, що останні являють собою багатокомпонентні гетерогенні системи. Розчини можуть існувати у трьох агрегатних станах: газоподібні (суміш газів), тверді (тверді розчини) і у рідкому. В рідких розчинах розрізняють розчинник і розчинену речовину. **Розчинник** – рідкий компонент розчину, що є в надлишку порівняно з іншими компонентами, які знаходяться у розчині в меншій кількості і називаються розчиненими речовинами. Розчинені речовини можуть бути у твердому, рідкому і газоподібному станах. Рідини і рідкі розчини мають елементи кристалічної структури, проміжну будову між газом і твердою речовиною. Молекули рідини знаходяться у хаотичному тепловому русі, кожна молекула оточена іншими молекулами на деяких відстанях, зберігається так званий ближній порядок, що має статистичний характер.

Між часточками (атомами, молекулами, іонами) у рідині і у розчині діють фізичні (Ван-дер-Ваальсові) та хімічні сили. Часточки розчиненої речовини, що знаходяться у розчині, взаємодіють одна з одною і з молекулами розчинника. Під дією цих сил відбувається дисоціація та асоціація часточок, утворення хімічних сполук різної стійкості і складу. Так, наприклад, в процесі розчинення іонної кристалічної речовини у воді відбувається зближення іонів з диполями води, потенційна енергія системи при цьому зменшується і виділяється теплота. Розчинення супроводжується стисканням, яке розглядається як ущільнення розчинника навколо іонів і утворення біля кожного іона шару тісно зв'язаних з іоном молекул розчинника. Взаємодія між молекулами розчинника і розчиненої речовини – сольватація. Розрізняють первинну сольватну оболонку – вплив іона на найближчі молекули розчинника, які при цьому втрачають незалежний рух і переміщуються разом з іоном та вторинну сольватну оболонку, коли відбувається дія на більш віддалені молекули розчинника, що впливають на макроскопічні властивості розчину. Властивості розчину суттєво залежать від його складу. Важливіша характеристика – концентрація компонентів.

1.1. Способи вираження концентрацій розчинів

Введемо наступні позначення: індекс 1 відноситься до розчинника; індекс 2 відноситься до розчиненої речовини.

Моляльна концентрація або моляльність

Моляльність – це кількість речовини (в моль), розчиненої в 1 кг розчинника:

$$m_2 = \frac{n_2 [\text{моль}]}{g_1 [\text{кг}]}.$$

$$\text{Розмірність } [m] = \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Моляльна концентрація не залежить від температури.

Молярна концентрація або молярність

Молярність – кількість речовини (в моль), розчиненої в одиниці об'єму розчину:

$$C_2 = \frac{n_2}{V_{\text{розчину}}}$$

$$\text{Розмірність } [C] = \frac{\text{моль}}{\text{л}} \text{ або } \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}; 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 1000 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}.$$

Молярна концентрація залежить від температури.

Молярна частка

Молярна частка – це відношення кількості даного компонента (в моль) до загальної кількості молів речовин у системі:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Якщо система двокомпонентна, то

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ і } x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$

Молярна частка безрозмірна. Сума мольних часток всіх компонентів у розчині (системі) дорівнює одиниці:

$$\sum x_i = 1.$$

Відсоткова концентрація

Буває масовою, молярною, об'ємною.

Масова відсоткова концентрація: $\omega = \frac{g_i}{\sum g_i} \cdot 100\%$; $[\omega] = \text{мас.}\%$.

Молярна відсоткова концентрація: $\omega = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%$; $[\omega] = \text{мол.}\%$.

Об'ємна відсоткова концентрація: $\omega = \frac{V_i}{V_{\text{розчину}}} \cdot 100\%$; $[\omega] = \text{об.}\%$.

1.2. Закон Рауля

Будь-яка рідина характеризується рівноважною концентрацією пари над її поверхнею при даній температурі, яка виражається у вигляді тиску насиченої пари (Табл. 1.1).

Величина тиску насиченої пари визначається природою рідини (її молекулярною масою та енергією міжмолекулярної взаємодії) і температурою. Чим менше молекулярна маса і слабше сила міжмолекулярної взаємодії, тим рідина більш летка і, як наслідок, вона характеризується більш високим тиском насиченої пари.

Таблиця 1.1 Залежність тиску насиченої пари від температури для деяких рідин ($P_{0,1}$, мм.рт.ст.)

№п/п	Рідина	Температура, °С											
		20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	130	150
1	Вода	17,5	31,9	55,4	92,6	149,5	233	355	526	760	1489	2025	3568
НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ													
2	Пентан	422	612	864	1191	1605	2121	2754	3518	4429	6750	8189	11693
3	Гексан	120	186	278	403	570	787	1064	1410	1838	2981	3719	5587
4	Гептан	35	58	92	141	209	302	426	587	792	1369	1757	2779
5	Октан	10,4	18,3	30,9	50	78	118	174	250	350	645	853	1422
АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ ТА ЇХ ПОХІДНІ													
6	Бензол	74,7	118	181	269	389	547	754	1016	1344	2238	2825	4347
7	Толуол	25,5	39,5	64	98	147	204	299	408	571	973	1350	2058
8	Хлорбензол	8,8	15,5	26	42	65,5	97,9	145	208	293	543	719	1211
9	м-Ксилол	6,1	11,0	18,8	30,9	49,1	75,4	113	164	232	440	589	1006
СПИРТИ І ОРГАНІЧНІ КИСЛОТИ													
10	Бутиловий спирт	4,4	9,5	18,6	33,7	59,2	112	165	255	386	833	1150	2140
11	Ізопропиловий спирт	32,4	59,1	106	177	289	455	692	1021	1460	2790	3800	6906
12	Метиловий спирт	96	160	261	406	625	927	1341	1897	2621	4751	6242	10486
13	Мурашина кислота	33,1	52,2	82,6	126	190	280	398	552	753	1310	1699	2749
14	Оцтова кислота	11,7	20,6	34,8	56,6	88,9	136	202	294	417	784	1068	1844
15	Етиловий спирт	43,9	78,8	135	222	353	543	813	1187	1692	3223	4320	7601
ЕТЕРИ, КЕТОНИ, СІРКО- І ХЛОРВМІСНІ СПОЛУКИ													
16	Ацетон	185	283	422	613	861	1190	1611	2142	2797	4547	5670	8558
17	Дихлоретан	60,5	97,7	152	229	338	480	664	906	1220	2050	2580	4122
18	Діетиловий ефір	437	641	914	1271	1728	2301	3009	3870	4901	7550	9205	13260
19	Хлороформ	106	246	366	526	740	1019	1403	1865	2429	3926	4885	6747

Якщо розчин складається з декількох летких компонентів, то кожний з них вносить свій вклад в загальний тиск насиченої пари. Загальний тиск пари складається з парціальних тисків пари.

Закон Рауля: парціальний тиск пари леткого компонента прямо пропорційний його молярній частці у розчині.

$$P_i = P_{0,i} \cdot x_i \quad (1.1)$$

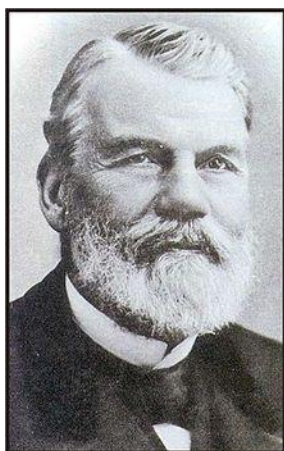
Якщо у розчині два летких компоненти А і В, то $x_A + x_B = 1$ і закон Рауля буде виглядати:

$$P_A = P_{0,A} \cdot x_A \text{ і } P_B = P_{0,B} \cdot x_B .$$
$$P_A = P_{0,A} \cdot (1 - x_B) \quad (1.2)$$

Якщо в леткому розчиннику (1) розчинена нелетка речовина (2), то тиск насиченої пари розчинника буде також пропорційним молярній частці розчинника у розчині:

$$P_1 = P_{0,1} \cdot (1 - x_2)$$

$$P_1 = P_{0,1} - P_{0,1} \cdot x_2$$



Франсуа Марі Рауль (1830-1901) – французький хімік і фізик, член-кореспондент Паризької академії наук. Наукова діяльність Рауля почалась у 1863 р.; його перші дослідження відносились до переходу хімічної енергії в енергію електричного струму. В своїх дослідженнях Рауль намагався пояснити відмінність між кількістю теплоти, виділеною в гальванічному елементі і вчисленою за законом Джоуля-Ленца, різними вторинними процесами. Головною заслугою Рауля стали виконані ним дослідження щодо зниження температури замерзання і зниження пружності пари (підвищення температури кипіння) розчинника при введенні у нього розчиненої речовини. Перша частина цих досліджень була опублікована в 1882 р., і належить до одних з перших блискучих досліджень в області фізичної хімії розчинів. Рауль провів численні вимірювання температур замерзання і кипіння водних і неводних розчинів різних речовин і прийшов до висновку: кількості різних речовин, які визивають однакове (порівняно з чистим розчинником) зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння, залежать тільки від їх молекулярних мас. Закони Рауля дали можливість визначати молекулярні маси за зниженням температури замерзання або за підвищенням температури кипіння розбавлених розчинів. Рауль ввів у хімію термін "кріоскопія"; сконструював для газового аналізу газову горілку (1876), яку пізніше вдосконалив Р. В. Бунзен. Відкрив закон зниження стисливості розчинів зі збільшенням їх концентрації, виявив тіофен в технічному бензолі.

Відносне зниження тиску насиченої пари над розчином нелеткого компонента дорівнює його молярній частці у розчині:

$$\frac{P_{0,1} - P_1}{P_{0,1}} = x_2 \quad (1.3)$$

Розчини, для яких виконується закон Рауля, називаються **ідеальними**. Властивості розчинів, які залежать від числа часточок розчиненої речовини, але не залежать від їх природи, називаються **колігативними властивостями**.

1.3. Кріо- і ебуліоскопічні ефекти

При введенні у леткий розчинник нелеткої речовини (наприклад, при розчиненні глюкози у воді) відповідно до закону Рауля, тиск насиченої пари зменшиться пропорційно зменшенню молярної частки розчинника при утворенні розчину.

На схематичній діаграмі стану (Рис. 1.1) лінія залежності тиску насиченої пари від температури для чистого розчинника (лінія ОА) зсувається вниз (лінія О'А'), тиск насиченої пари над розчином у всьому діапазоні температур зменшується. При зовнішньому тиску $P_{\text{зовніш}}$ температура кипіння чистого розчинника складає $T_{\text{к},0}$. При температурі $T_{\text{к},0}$ розчин кипіти не буде, тому що перестав виконуватись умова кипіння рідини ($P_{\text{нас.парі}} = P_{\text{зовніш}}$). Для того, щоб розчин закипів необхідно його нагріти до температури $T_{\text{к}}$. При температурі $T_{\text{к}}$ тиск насиченої пари стає рівним зовнішньому тиску (виконується умова кипіння рідини), розчин починає кипіти.

Ебуліоскопічний ефект (від лат. *ebullio* – «кипіти» і др.-грец. *σκοπέω* – «спостерігаю») – це ефект підвищення температури кипіння розчину порівняно з температурою кипіння чистого розчинника.

Величина ебуліоскопічного ефекту (1.4) дорівнює різниці між температурою кипіння розчину і температурою кипіння чистого розчинника при даному тиску:

$$\Delta T_{\text{Кип}} = T_{\text{к}} - T_{\text{к},0} \quad (1.4)$$

Як впливає з рис. 1.1, при утворенні розчину відбувається зсув потрійної точки і лінії плавлення (ОВ). Температура кристалізації розчину ($T_{\text{кр}}$) при зовнішньому тиску $P_{\text{зовніш}}$ зсувається у негативну область порівняно з температурою кристалізації чистого розчинника ($T_{\text{кр},0}$).

Кріоскопічний ефект (от грек. *κρύο* – «холод» і *σκοπέω* – «спостерігаю») – це ефект зниження температури кристалізації (плавлення) розчину порівняно з температурою кристалізації чистого розчинника.

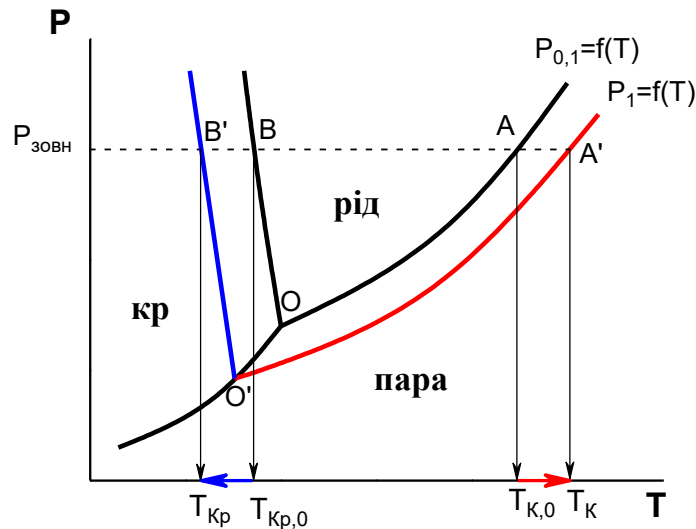


Рис. 1.1. Схематична діаграма щодо ілюстрації знаходження величин ебуліо- і криоскопічних ефектів

Величина криоскопічного ефекту (1.5) дорівнює різниці між температурою кристалізації (плавлення) чистого розчинника і температурою кристалізації (плавлення) розчину при даному тиску:

$$\Delta T_{кр} = T_{кр} - T_{кр,0}. \quad (1.5)$$

При введенні сторонньої речовини у розчинник відбувається зменшення хімічного потенціалу розчинника у розчині (Рис. 1.2). Лінія залежності хімічного потенціалу розчинника від температури зсувається вниз:

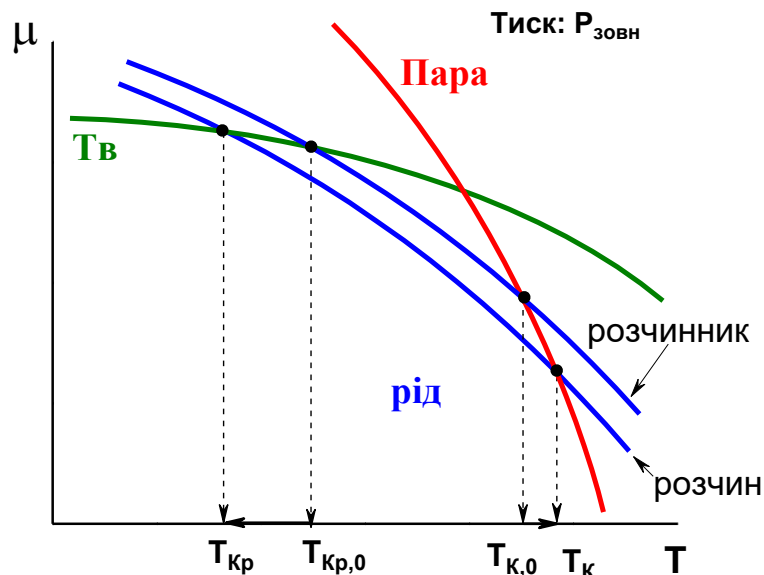


Рис. 1.2. Схематична діаграма, що ілюструє зміну хімічного потенціалу чистого розчинника і розчинника у розчині в залежності від температури.

Величина крио- і ебуліоскопічних ефектів прямо пропорційна моляльній концентрації розчиненого нелеткого компонента:

$$\Delta T_{Kp} = K \cdot m_2; \quad (1.6)$$

$$\Delta T_{Kun} = E \cdot m_2, \quad (1.7)$$

де m_2 – молярна концентрація розчиненого компонента, моль/кг; K – кріоскопічна постійна; E – ебуліоскопічна постійна.

Кріоскопічна постійна чисельно дорівнює зниженню температури кристалізації (плавлення) одномолярного розчину порівняно з температурою кристалізації чистого розчинника.

Ебуліоскопічна постійна чисельно дорівнює підвищенню температури кипіння одномолярного розчину порівняно з температурою кипіння чистого розчинника.

Розмірність кріоскопічної і ебуліоскопічної констант:

$$[K; E] = \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}.$$

Кріоскопічна і ебуліоскопічна константи не залежать від природи розчиненої речовини (колігативна властивість), а залежать тільки від природи розчинника. Ці константи (K і E) можуть бути розраховані теоретично (1.8), (1.9):

$$K = \frac{R \cdot T_{Kp,0}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{Kp} \cdot 1000}, \quad (1.8)$$

де, $T_{Kp,0}$ – температура кристалізації чистого розчинника, К; ΔH_{Kp} – молярна теплота кристалізації чистого розчинника, Дж/моль; M_1 – молекулярна маса розчинника, г/моль;

$$E = \frac{R \cdot T_{Kun,0}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{Вип.} \cdot 1000}, \quad (1.9)$$

де, $T_{Kun,0}$ – температура кипіння чистого розчинника, К; $\Delta H_{Вип.}$ – молярна теплота випаровування чистого розчинника, Дж/моль; M_1 – молекулярна маса розчинника, г/моль.

Для води: $K=1,86$ кг·К/моль; $E=0,512$ кг·К/моль.

На підставі зазначених ефектів розроблені методи вивчення розчинів – кріоскопія і ебуліоскопія.

Кріоскопія – метод дослідження розчинів, ґрунтований на вимірі зниження температури замерзання розчину порівняно з температурою замерзання чистого розчинника.

Ебуліоскопія – метод дослідження розчинів, ґрунтований на вимірі підвищення їх температури кипіння порівняно з чистим розчинником.

Ці методи використовуються для визначення молекулярної маси розчиненої речовини, активності розчинника, ступеня дисоціації та ізотонічного коефіцієнта.

Знаючи, наприклад, кріоскопічну постійну розчинника можна знайти молекулярну масу (1.10) невідомої речовини (неелектроліту):

$$M_2 = \frac{1000 \cdot K \cdot g_2}{g_1 \cdot \Delta T_{кр}}, \quad (1.10)$$

де M_2 – молекулярна маса невідомої речовини, г/моль; K – кріоскопічна константа розчинника; g_2 – маса наважки невідомої речовини, г; g_1 – маса розчинника, г; $\Delta T_{кр}$ – величина кріоскопічного ефекту.

1.4. Розчинність газів у рідинах. Закон Генрі

Розчинністю газу в рідині називається його концентрація в насиченому розчині, який знаходиться у рівновазі з газовою фазою.

Якщо розчинена речовина характеризується більшим тиском насиченої пари порівняно з тиском насиченої пари розчинника ($P_B \gg P_A$) і при цьому обидва компоненти розчину хімічно інертні, то розчинення такої газоподібної речовини у рідині підпорядковується **закону Генрі**. (1.11):

Закон Генрі: при постійній температурі тиск легкого (газоподібного) компонента P_B прямо пропорційний його молярній частці x_B у розчині:

$$P_B = K_G \cdot x_B, \quad (1.11)$$

де K_G – константа Генрі.

Значення констант Генрі (K_G) деяких газів для водних розчинів при 298К, наведені у таблиці 1.2:

Таблиця 1.2. Значення констант Генрі (K_G) для розчинів деяких газів у воді при $T=298$ К

Газ	H ₂	CH ₄	H ₂ S	N ₂	O ₂	CO ₂
$K_G \cdot 10^{-6}$, Па	7159,4	4185,6	55,19	8757,8	4438,9	165,3
$K_G \cdot 10^{-6}$, мм.рт.ст	53,7	31,40	0,414	65,70	33,30	1,24

Інше формулювання закону Генрі: при постійній температурі та невисокому тиску розчинність газу в даній рідині прямо пропорційна тиску цього газу над розчином.

$$x_B = \frac{P_B}{K_G}$$

Вільям Генрі (1774 – 1836) – британський хімік. Народився у Манчестері, Англія. Вільям Генрі був відданий у навчання Томасу Персивалю, а потім працював із Джоном Ферріаром у лікарні Манчестера. Він почав вивчати медицину в Единбурзі у 1795 році, став лікарем у 1807 році, але з причини поганого здоров'я перервав свою практику лікаря і присвятив увесь свій час головним чином хімічним дослідженням, особливо тим, що пов'язані з газами. Одна з його самих відомих робіт (опублікована у Філософських трудах королівського товариства, 1803 рік) описує експерименти з кількістю газів, що поглинаються водою при різних температурах і різних тисках. Його результати відомі сьогодні як закон Генрі. Його інші дослідження були пов'язані з аналізом газів: вогнетривким газом, світільним газом, вивченням складу соляної кислоти і аміаку та дезінфекцією за допомогою високих температур. Його твір *Elements of Experimental Chemistry* (1799) користувався великою популярністю у той час, витримав одинадцять видань впродовж 30 років. Генрі був одним із засновників Інституту механіки, який згодом став Університетом Манчестерського інституту науки і технології.



Розчинення суміші газів у рідинах підпорядковується закону Дальтона:

Закон Дальтона: при розчиненні суміші газів у рідині розчинність кожного компонента пропорційна його парціальному тиску.

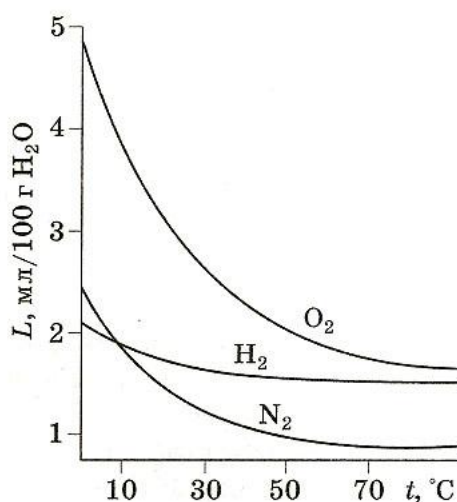


Рис. 1.3. Залежність розчинності деяких газів у воді від температури

Для абсолютної більшості газів розчинення у воді є екзотермічним процесом. При підвищенні температури константа Генрі зростає, а розчинність газів у рідинах зменшується (Рис. 1.3).

Газ	ΔH , кДж/моль
O ₂	-12,1
H ₂	-3,8
N ₂	-10,5

Аномально висока розчинність газів у рідинах зазвичай обумовлюється їх специфічною взаємодією з розчинником – утворенням хімічної сполуки (для NH₃) або дисоціацією у розчині на іони (для HCl).

Гази, молекули яких неполярні, розчиняються, зазвичай, краще у неполярних рідинах – і навпаки, про що свідчать дані табл. 1.3.

Таблиця 1.3. Кількість об'ємів газу V_г, що розчиняються в одному об'ємі води при температурі 293 К і тиску 1 атм. (1,01·10⁵ Па):

Газ	He	N ₂	H ₂	O ₂	H ₂ S	NH ₃
V _г	0,0088	0,0157	0,0182	0,0310	0,282	702

Розчинність газів у розчинах електролітів менше порівняно з чистим розчинником (ефект висолювання). Для водних розчинів була емпірично встановлена наступна закономірність, що називається рівнянням Сеченова (1.12):

$$\lg \frac{x_0}{x_C} = K \cdot C, \quad (1.12)$$

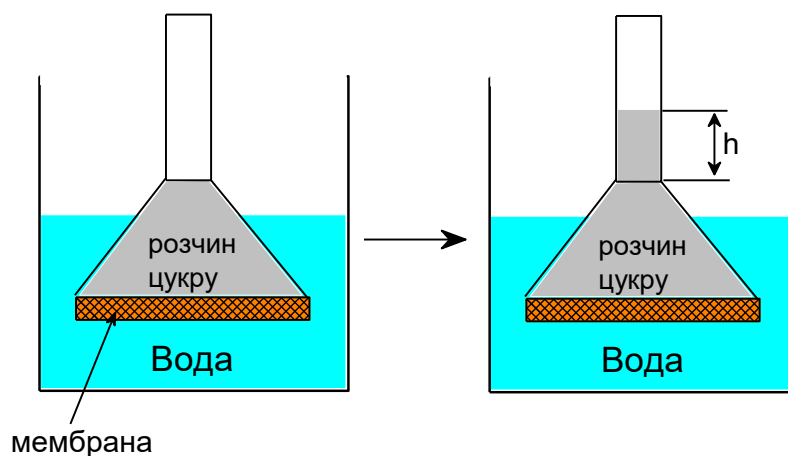
де x_0 – розчинність газу в чистому розчиннику; x_C – розчинність газу в розчині електроліту концентрацією C ; K – постійна, що залежить від природи газу і температури.

Явище «висолювання» пов'язано з тим, що іони, які утворились при дисоціації електроліту, взаємодіють з полярними молекулами води і не взаємодіють з неполярними молекулами газу, це приводить до зменшення розчинності газу. Висолююча дія іона підвищується з ростом заряду і зменшується зі збільшенням радіуса іона.

1.5. Осмос

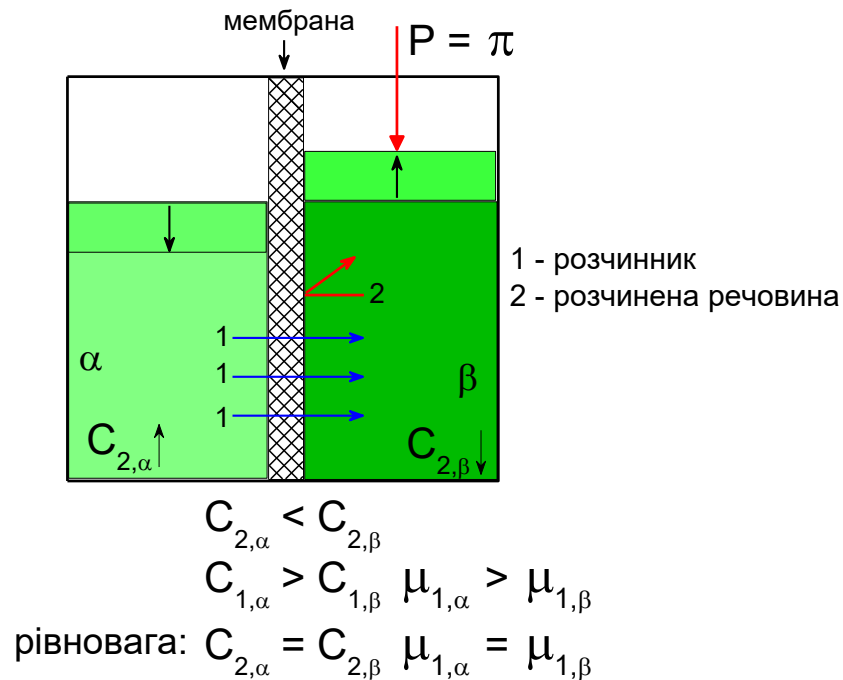
Осмос – це явище самодовільного проникнення розчинника у розчин, відділений від нього напівпроникною перегородкою (мембраною), через яку може проникати розчинник, але не може проходити розчинена речовина.

Осмотичний тиск вперше дослідив у 1748 році французький фізик Полле у досліді з напівпроникною перегородкою з бичачого пухиря. Пухир затягував нижній кінець воронки з водним розчином цукру, занурену в посудину з чистою водою. Молекули води могли проходити крізь стінки пухиря, а великі за розміром молекули цукру – ні. Внаслідок відмінності концентрацій молекул води у воронці і поза неї, вони дифундують крізь мембрану всередину воронки. В результаті рівень розчину в ній підвищується до значення h :



Осмос кількісно характеризується величиною **осмотичного тиску**.

Осмотичний тиск (π) дорівнює надмірному зовнішньому тиску, який потрібно прикласти до розчину, щоб припинився осмос, і в системі встановилась рівновага.



Величина осмотичного тиску для ідеальних розчинів розраховується за рівнянням Вант-Гоффа (1.13):

$$\pi = C \cdot R \cdot T, \quad (1.13)$$

де π – осмотичний тиск, Па; C – молярна концентрація, моль/м³; T – температура, К.

Якщо мембраною розділити два розчини глюкози з різною концентрацією, то через мембрану в обох напрямках будуть проходити тільки молекули води. В результаті у більш розбавленому розчині концентрація глюкози зросте, а у більш концентрованому, навпаки, знизиться. Коли концентрація глюкози в обох розчинах стане однаковою, наступить рівновага.

Осмос, направлений всередину обмеженого об'єму рідини, називається **ендосмосом**, назовні – **екзосмосом**.

Явище осмосу має важливе значення в багатьох хімічних і біологічних системах. Завдяки осмосу регулюється надходження води у клітини і міжклітинні структури. Пружність клітин (**тургор**), що забезпечує еластичність тканин і збереження певної форми органів, обумовлена осмотичним тиском. Тваринні та рослинні клітини мають оболонки або поверхневий шар протоплазми, що мають властивості напівпроникних мембран. При зануренні цих клітин у розчини з різною концентрацією спостерігається осмос.

Розчини, що мають однаковий осмотичний тиск, називаються **ізотонічними**. Якщо два розчина мають різний осмотичний тиск, то розчин з

більшим осмотичним тиском є **гіпертонічним** відносно другого, а другий – **гіпотонічним** відносно першого.

При зануренні клітин в ізотонічний розчин вони зберігають свій розмір і нормально функціонують.

При зануренні клітин у гіпертонічний розчин вода з клітин переміщується у більш концентрований розчин, і спостерігається зморщування (висушування) клітин. Це явище називається **плазмолізом** (Рис. 1.3.(а)).

При зануренні клітин в гіпотонічний розчин вода з менш концентрованого зовнішнього розчину переходить всередину клітин, що приводить до їх набрякання, а потім до розриву оболонок і витіканню клітинного вмісту. Таке руйнування клітин називається **лізисом** (Рис. 1.3.(б)), у випадку еритроцитів цей процес називається **гемолізом**. Кров з клітинним вмістом, що виходить назовні при гемолізі, за свій колір називається **лаковою кров'ю**.

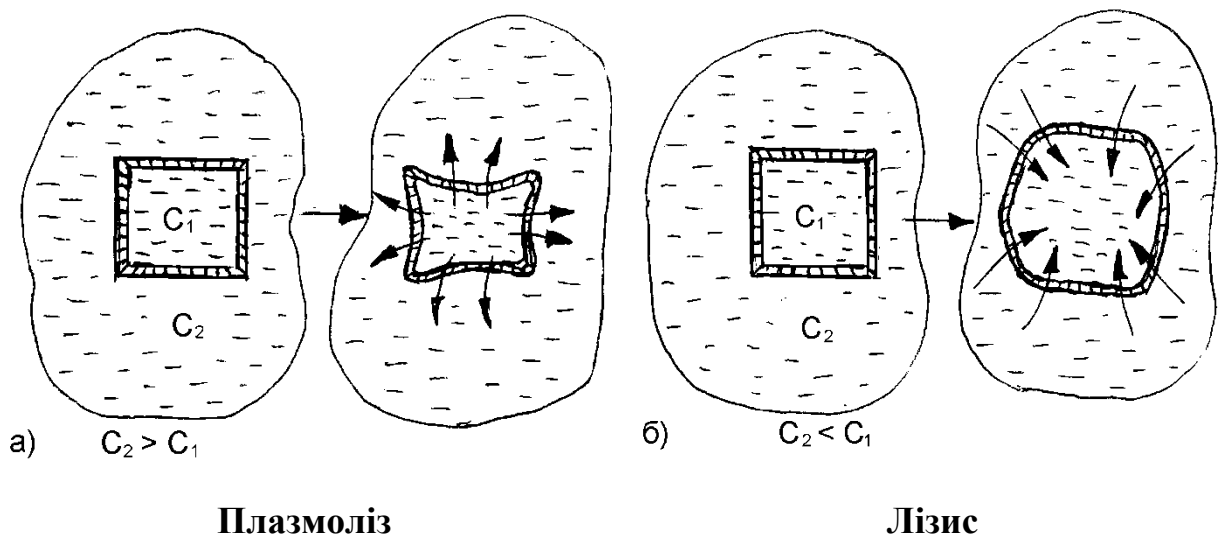


Рисунок 1.3. Вплив концентрації розчину (C_2) на стан біологічних тканин (клітин).

Біологічні рідини людини (кров, лімфа, тканинні рідини) являють собою водні розчини низькомолекулярних сполук – NaCl, KCl, CaCl₂, високомолекулярних сполук – білків, полісахаридів, нуклеїнових кислот і формених елементів – еритроцитів, лейкоцитів, тромбоцитів. Їх сумарною дією визначається осмотичний тиск біологічних рідин.

Осмотичний тиск крові людини при 310 K (37⁰C) складає 780 кПа (7,7 атм). Такий же тиск утворює і 0,9%-вий водний розчин NaCl (9 г/л або 0,15 моль/л), який, як наслідок, ізотонічний з кров'ю (фізіологічний розчин). Однак у крові окрім іонів Na⁺ і Cl⁻ є і інші іони, а також ВМС і формені елементи. Тому в медичних цілях більш правильно використовувати розчини, що вміщують ті ж компоненти і в тій же кількості, що в складі крові. Ці розчини застосовують в якості кровозамінників у хірургії.

Людський організм, окрім осмотичного тиску, характеризується постійністю (гомеостазом) і інших фізико-хімічних показників крові, наприклад, кислотності. Допустимі коливання осмотичного тиску крові дуже незначні і навіть при тяжкій патології не перевищують декількох десятків кПа.

При різних процедурах у кров людини і тварин у великих кількостях можна вводити тільки ізотонічні розчини.

При великих втратах крові (наприклад, після тяжких операцій, травм) хворим вводять по декілька літрів ізотонічного розчину для відшкодування втрати рідини з кров'ю.

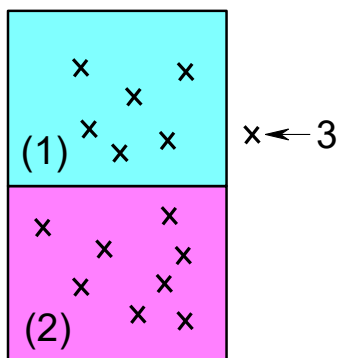
Явище осмосу широко використовують в медичній практиці. Так, в хірургії використовують гіпертонічні пов'язки (марлю, змочену в гіпертонічному 10%-вому розчині NaCl), які вводять у гнійні рани. За законом осмосу струм рідини рани через марлю спрямовується назовні, в результаті чого рана постійно очищається від гною, мікроорганізмів і продуктів розпаду.

Клітини рослин використовують осмос для збільшення об'єму вакуолі. Збільшений об'єм вакуолі розпирає стінки клітини, тим самим, змінюючи тургорний тиск. Завдяки цьому рослина стає більш пружною. Гарна пружність робить рослини не тільки більш стійкими до вітру, механічним навантаженням, але й дозволяє багатьом рослинам здійснювати рухи і переміщення. Приклад рухів вусиків гороху або інших рослин, що лазять і в'ються, відомий багатьом. Все це становиться можливим завдяки явищу осмосу. Використовуючи осмос, рослини запасують у клітинах сахарозу. Змінюючи концентрацію сахарози в самій цитоплазмі, клітини здатні регулювати осмос.

1.6. Закон розподілу. Екстракція

Якщо взяти дві практично нерозчинні одна одній рідини (розчинника) і речовину, здатну розчинятися в них, то в системі встановиться рівновага:

$$\mu_{3(1)} = \mu_{3(2)},$$



где $\mu_{3(1)}$ — хімічний потенціал компонента 3 у розчиннику (1), а $\mu_{3(2)}$ — хімічний потенціал компонента 3 в розчиннику (2).

$$\mu_{3(1)}^0 + RT \ln a_{3(1)} = \mu_{3(2)}^0 + RT \ln a_{3(2)}, \quad (1.14)$$

де $a_{3(1)}$ і $a_{3(2)}$ — активності компонента (3) у розчиннику (1) та (2) відповідно;

$\mu_{3(1)}^0$ і $\mu_{3(2)}^0$ — стандартні хімічні потенціали.

Перетворимо останнє рівняння:

$$\ln \frac{a_{3(2)}}{a_{3(1)}} = \frac{1}{RT} (\mu_{3(1)}^0 - \mu_{3(2)}^0). \quad (1.15)$$

$$\frac{a_{3(2)}}{a_{3(1)}} = K, \quad (1.16)$$

де K – коефіцієнт розподілу компонента

Якщо в одній із фаз відбувається асоціація або дисоціація речовини, то вираз для коефіцієнта розподілу набуває вигляду:

$$K = \frac{a_{3(2)}}{a_{3(1)}^n} \text{ або } a_{3(2)} = K \cdot a_{3(1)}^n. \quad (1.17)$$

Після логарифмування отримаємо рівняння у лінійному вигляді:

$$\ln a_{3(2)} = \ln K + n \cdot \ln a_{3(1)} \text{ або } \ln C_{3(2)} = \ln K + n \cdot \ln C_{3(1)}. \quad (1.18)$$

Якщо побудувати графічну залежність $\ln C_{3(2)} - \ln C_{3(1)}$, то можна визначити K та n .

Закон розподілу: відношення концентрацій (активностей) третього компонента у двох рідких фазах при даній температурі є постійна величина, яка не залежить від вихідної концентрації.

Екстракцією називається вилучення розчиненої речовини з розчину за допомогою іншого розчинника (екстрагента), що практично не змішується з першим.

Розрахуємо масу речовини, що екстрагується (g_n), яка залишається в розчині 1 після n екстракцій однаковими порціями екстрагента (V_2), якщо g_0 – початкова маса екстрагованої речовини в розчині 1, об'ємом V_1 .

1-ша екстракція:

$$K = \frac{C_2}{C_1} = \frac{g_0 - g_1}{g_1} \cdot \frac{V_1}{V_2}; \quad g_1 = g_0 \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2}.$$

2-га екстракція:

$$K = \frac{C_2}{C_1} = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \cdot \frac{V_1}{V_2}; \quad g_2 = g_1 \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} = g_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^2.$$

3-тя екстракція:

$$g_3 = g_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^3.$$

n-на екстракція:

$$g_n = g_0 \left(\frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^n \quad (1.19)$$

Якщо провести екстракцію в один прийом однією порцією екстрагента $V=nV_2$, то у вихідному розчині залишиться компонента, що екстрагується:

$$g_1 = g_0 \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot nV_2}.$$

При однаковому обсязі витраченого екстрагента $g_n \ll g_1$.

Золоте правило екстракції: для більш повного вилучення розчиненої речовини з розчину за допомогою іншого розчинника екстракцію необхідно проводити невеликими порціями екстрагента якомога більше разів.

ПРИКЛАД.

Нехай 1000 мл води розчинено 0,1 г. I_2 . Як екстрагент візьмемо сірковуглець (CS_2) загальним обсягом 10 мл. Коефіцієнт розподілу для 20^0C становить $K=590$.

1. Знайдемо масу йоду, яка залишиться у воді після екстракції в один прийом 10 мл сірковуглецю:

$$g_1 = g_0 \cdot \frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} = 0,1 \frac{1000}{1000 + 590 \cdot 10} = 0,015 \text{ г.}$$

2. Знайдемо масу йоду, яка залишиться у воді після екстракції у два прийоми по 5 мл сірковуглецю:

$$g_2 = g_0 \cdot \left(\frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^2 = 0,1 \left(\frac{1000}{1000 + 590 \cdot 5} \right)^2 = 0,0064 \text{ г.}$$

3. Знайдемо масу йоду, яка залишиться у воді після екстракції у п'ять прийомів по 2 мл сірковуглецю:

$$g_5 = g_0 \cdot \left(\frac{V_1}{V_1 + K \cdot V_2} \right)^5 = 0,1 \left(\frac{1000}{1000 + 590 \cdot 2} \right)^5 = 0,002 \text{ г.}$$

Таким чином, при екстракції в один прийом ми можемо вилучити $g_1 = 0,1 - 0,015 = 0,085$ г. йоду (85%), а за п'ять прийомів $g_5 = 0,1 - 0,002 = 0,098$ г. йоду (98%).

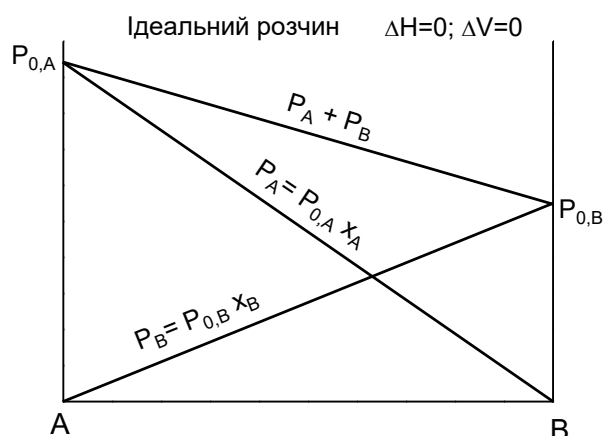
2. АНАЛІЗ ДІАГРАМ КИПІННЯ. ПЕРЕГОНКА

2.1. Відхилення від закону Рауля

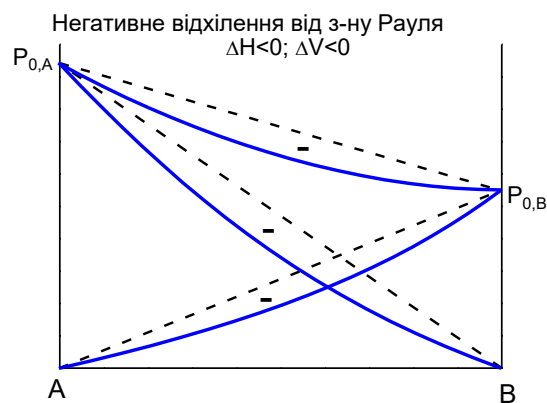
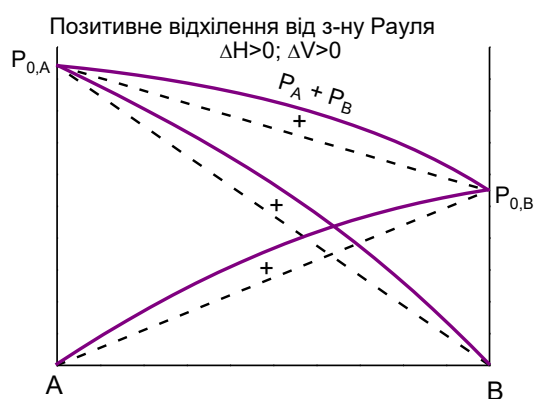
Підпорядкування всіх компонентів розчину закону Рауля у всій області концентрацій спостерігається рідко, тому до ідеальних розчинів можна віднести лише невелику кількість летких сумішей.

Неідеальні розчини не підпорядковуються *закону Рауля* у всьому діапазоні складів і проявляють або *позитивні*, або *негативні відхилення* від нього.

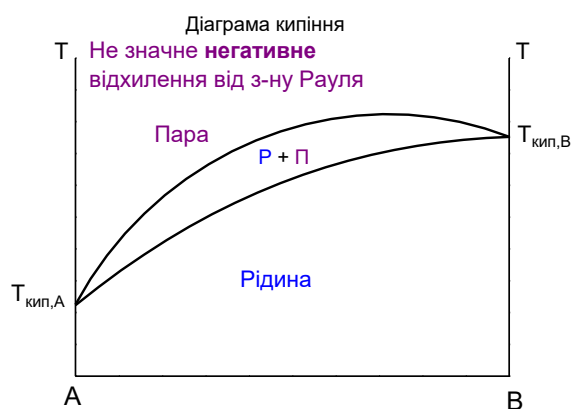
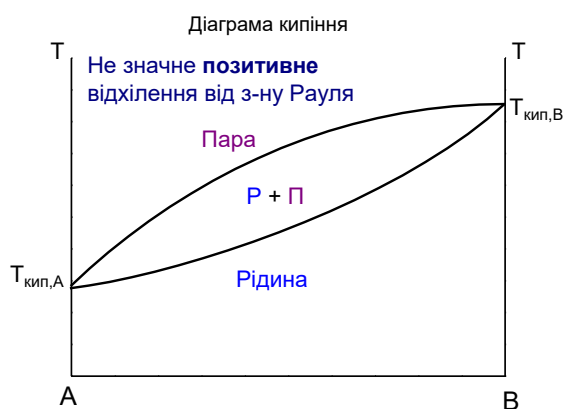
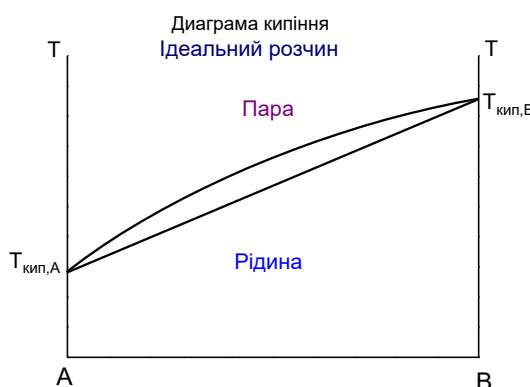
Якщо у розчині енергія взаємодії між однорідними молекулами *більше* порівняно з різнорідними, то утворення розчину зазвичай супроводжується поглинанням тепла ($\Delta H > 0$) і збільшенням об'єму $V_{p-ny} > V_A + V_B$. Це полегшує процес випаровування, і експериментально визначені величини тиску пари виявляються вище розрахованих за законом Рауля – розчин проявляє *позитивні відхилення* від закону Рауля. В цьому випадку температура кипіння у цих системах нижче за ідеальні. Такі розчини зустрічаються часто. До їх числа відносяться, наприклад, суміші етиловий етер – етанол, ацетон – сірковуглець, бензол – ацетон і т.ін.



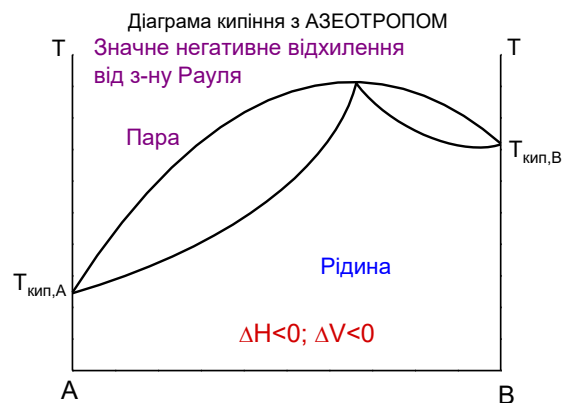
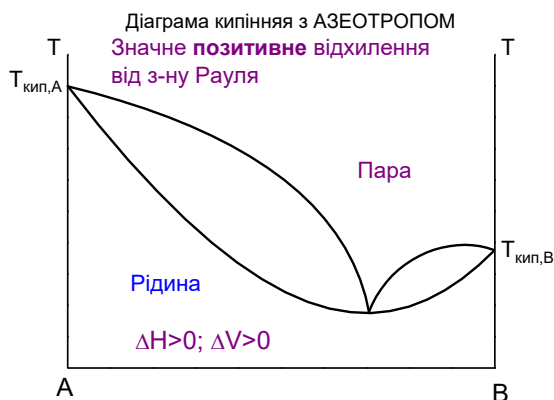
Якщо у розчині енергія взаємодії між однорідними молекулами *менше*, порівняно з різнорідними, то утворення розчину зазвичай супроводжується виділенням тепла ($\Delta H < 0$) і зменшенням об'єму $V_{p-ny} < V_A + V_B$. Це ускладнює процес випаровування, і експериментально визначені величини тиску пари виявляються нижче розрахованих за законом Рауля – розчин проявляє *негативні відхилення* від закону Рауля. Температура кипіння у цих системах вище за ідеальні. Такі розчини зустрічаються порівняно рідко. До їх числа відносяться, наприклад, суміші вода – сірчана кислота, вода – азотна кислота, хлороформ – бензол і т.ін.



Існують розчини (наприклад, піридин – вода, ацетонітрил – вода), для яких у різних областях концентрацій знак відхилення від закону Рауля різний.



У багатьох вивчених сумішей позитивні або негативні відхилення від закону Рауля настільки великі, що на кривій залежності тиску насиченої пари від складу розчину з'являється екстремальна точка (максимум або мінімум відповідно).



Співвідношення між складами рівноважних розчинів та їх пари, а також загальним тиском пари над розчином встановили незалежно один від одного Д.П. Коновалов і Дж. Гіббс у 1881 р. Ці співвідношення носять назву законів Гіббса-Коновалова.

Перший закон Гіббса-Коновалова: пара відносно (у порівнянні з розчином) багатіше тим компонентом, додавання якого до розчину підвищує загальний тиск пари або при даному тиску пара знижує температуру кипіння розчину.

Даний закон описує процес фракційної перегонки, коли, багатократно випаровуючи рідину, можна практично повністю розділити два компоненти.

Другий закон Гіббса-Коновалова: в точках екстремумів тисків пари (або температур кипіння) склади пари та співіснуючої з ним у рівновазі рідини співпадають.

Суміші, у яких розчин і пара однакові за складом, називаються азеотропними (постійно киплячими).

Прикладами азеотропних сумішей з мінімумами на кривих кипіння є розчини, що містять H_2O і $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96,5%); CHCl_3 і CH_3OH (40%) та інші. Прикладами розчинів з максимумами на кривих кипіння є розчини, що містять H_2O і HCl (20мас.%), H_2O і HNO_3 (68мас.%), CHCl_3 і CH_3COCH_3 (30мас.%) та інші. Розділити азеотропні суміші шляхом перегонки неможливо, оскільки при кипінні склад пари дорівнює складу рівноважної з ним рідини. Азеотропні суміші розділяють зазвичай або хімічним шляхом, або екстракцією третім компонентом.

Діаграма кипіння рідин, що необмежено розчиненні одна в одній без азеотропу

Діаграми такого типу утворюють речовини, які не дуже відрізняються за своїми хімічними властивостями. Для таких систем характерно не значне відхилення від закону Рауля, тобто подібні бінарні розчини поведуть себе практично як ідеальні.

Побудова і аналіз плоских діаграм рівноваги склад–властивість для двокомпонентних гетерогенних систем рідина–пара базуються на тих самих принципах, що і для систем рідина–тверда речовина. Але внаслідок великого впливу тиску на процеси випаровування і конденсації необхідно, разом з діаграмами склад–температура, розглядати ще і діаграми склад–тиск.

Таким чином, діаграми кипіння потрібно представляти у вигляді:

1. Залежності тиск-склад при постійній температурі;
2. Залежності температура-склад при постійному тиску.

Обидва типи діаграм пов'язує між собою умова кипіння рідини.

Розглянемо діаграму стану (Рис. 2.1), що отримана при постійній температурі:

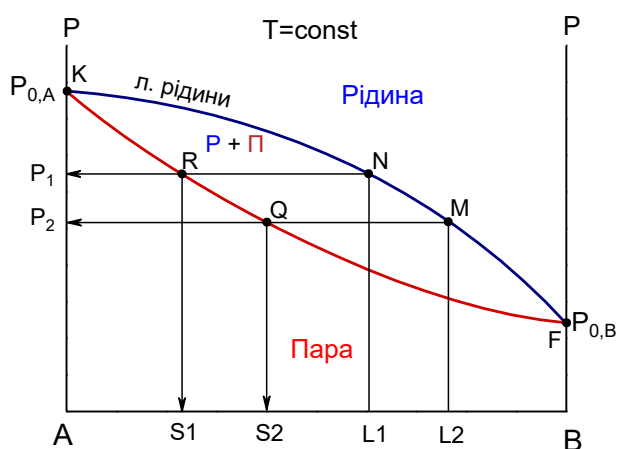


Рис. 2.1. Схематична діаграма стану рідина-пар при постійній температурі для речовин, що необмежено розчинні одна в одній.

Крива KNMF є залежністю тиску насиченої пари від складу розчину (**лінія рідини**); над кривою знаходиться область, що відповідає рідкій фазі. Крива KRQF є залежністю тиску насиченої пари від складу пари (**лінія пари**); під кривою знаходиться область, що відповідає газоподібній фазі. Область між кривими – область гетерогенності системи, тут в рівновазі знаходиться рідина+пара. Як видно з діаграми, розчину складу L1 відповідає рівноважна пара складу S1 (точки N і R), тиск якої дорівнює P_1 , а розчину складу L2 – рівноважна пара складу S2 (точки M і Q), тиск якої дорівнює P_2 . Таким чином, збільшення концентрації компонента B у рідкій фазі приводить до зменшення загального тиску пари, і, у відповідності до 1-го закону Коновалова, рівноважна пара, порівняно з розчином, містить більше компонента A.

Також діаграма кипіння (Рис. 2.2), отримана при постійному тиску, буде мати обернений вигляд:

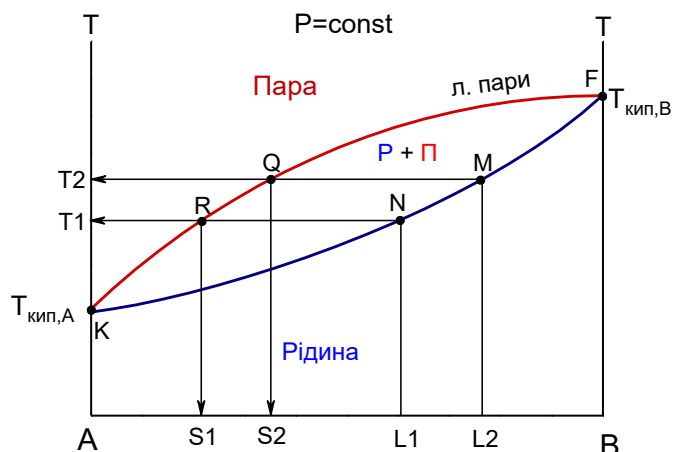


Рис. 2.2. Схематична діаграма стану рідина-пар при постійному тиску для речовин, що необмежено розчинні одна в одній.

Тут крива KNMF являє собою залежність температури кипіння від складу розчину (**лінія рідини**); під кривою знаходиться область, що відповідає рідкій фазі. Крива KRQF являє собою залежність температури кипіння розчину від складу пари (**лінія пари**); над кривою знаходиться область, що відповідає газоподібній фазі. Область між кривими – область гетерогенності системи.

Як видно з діаграми, розчин складу L1 має температуру кипіння T1 (точка N), а пара, що знаходиться з ним у рівновазі – склад S1 (точка R), тобто пара збагачена компонентом А, додавання якого до розчину знижує температуру кипіння розчину. Розглянемо систему загального складу L2, яка знаходиться при температурі T2 (точка M). Рівноважна рідка фаза (точка M) буде мати склад L2, а рівноважна пара – склад S2 (точка Q).

Приклад аналізу діаграми кипіння необмежено розчинних компонентів

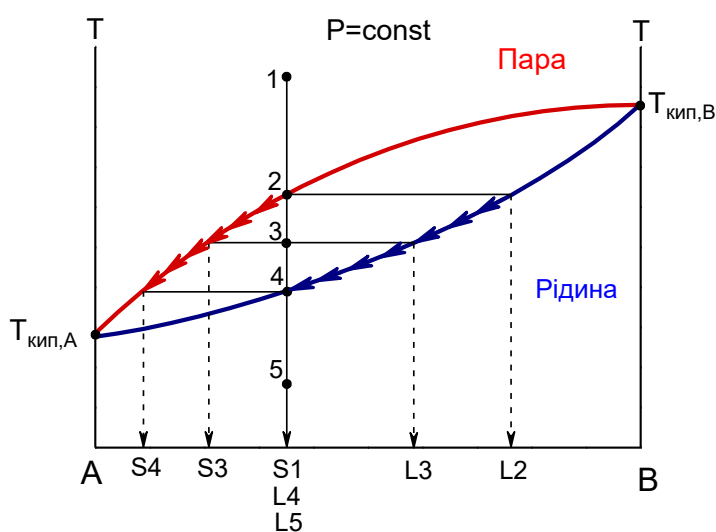


Рис. 2.3. Основні типи фігуративних точок на діаграмі стану рідина-пар при постійному тиску для речовин, що необмежено розчинні одна в одній.

Точка 1. Система гомогенна ($\Phi=1$): пара, складу $S1$. Число ступенів свободи $C = 2 - 1 + 1 = 2$ – система біваріантна.

Точка 2. В даній точці з пари з'являються перші краплі рідини, складу $L2$. Система стає моноваріантною $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Точка 3. В процесі охолодження системи зростає маса рідкої фази, склад якої безперервно змінюється уздовж лінії рідини, а фаза пари змінює свій склад по лінії пари.

В точці 3 система гетерогенна ($\Phi=2$): пара, складу $S3$ і рідина, складу $L3$.

Система моноваріантна $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Точка 4. В цій точці зникає остання порція пари, яка максимально збагачена компонентом з мінімальною температурою кипіння.

Система гетерогенна ($\Phi=2$): пара, складу $S4$ і рідина, складу $L4$.

Система моноваріантна $C = 2 - 2 + 1 = 1$.

Точка 5. Система являє собою рідину, складу $L5$.

Розглянемо аналіз діаграми кипіння (Рис. 2.4) у процесі нагрівання рідини вихідного складу $L1$ від температури T_1 до T_5 :

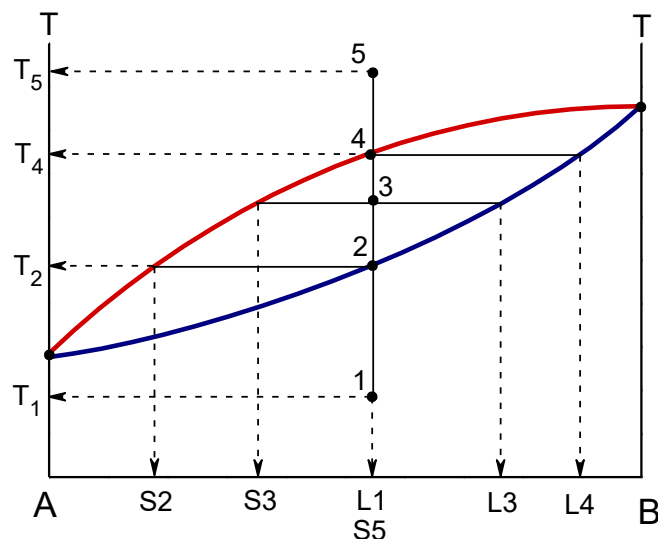


Рис. 2.4. Аналіз діаграми стану рідина-пар при постійному тиску для речовин, що необмежено розчинні одна в одній (діаграма кипіння) в процесі нагрівання рідини вихідного складу $L1$ від температури T_1 до T_5 .

В фігуративній **точці 1** система є рідиною, складу $L1$. При температурі T_2 (в **точці 2**) з'являються перші порції (пухирці) пари (рідина починає кипіти), складу $S2$, максимально збагачені компонентом з меншою температурою кипіння.

У процесі википання рідини зростає температура, змінюється її склад і склад рівноважної з нею пари. В **точці 3** система гетерогенна ($\Phi=2$): пара, складу $S3$ і рідина, складу $L3$.

При температурі T_4 зникає остання крапля рідини, що має склад L_4 . Далі слідує нагрівання пари до T_5 .

Діаграма кипіння рідин, що необмежено розчинні одна в одній з азеотропом

Аналіз діаграми подібного типу, коли склади пари або рідини не рівні азеотропом, не відрізняються від аналізу діаграми без азеотропу.

Система азеотропного складу (Рис. 2.5) поводить себе як однокомпонентна і склад пари дорівнює складу рівноважної з ним рідини. При розрахунку числа ступенів свободи в азеотропній точці у рівнянні фаз Гіббса підставляється $K=1$:

$$C = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Рідина азеотропного складу кипить при постійній температурі.

Нагріємо рідину азеотропного складу L_1 . При температурі T_2 , що відповідає азеотропній точці, рідина починає кипіти. Склад пари дорівнює складу рідини $L_1=S_2$. Поки не википить остання крапля рідини температура буде постійною T_2 . Після зникнення останньої краплі рідини відбувається нагрів пари.

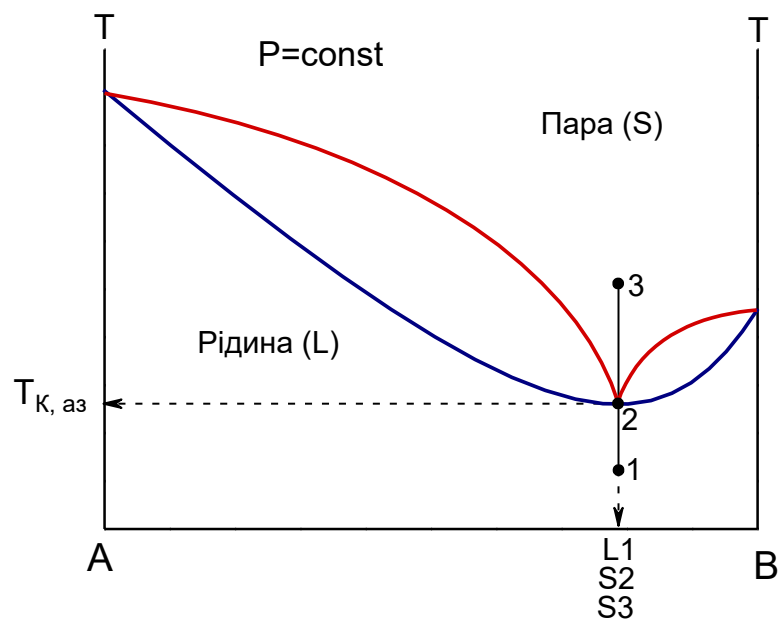


Рис. 2.4. Аналіз діаграми стану рідина-пар з азеотропом в процесі нагрівання системи азеотропного складу із фігуративної точки 1 до точки 3.

Діаграма кипіння нерозчинених одна в одній рідин

Аналіз діаграми кипіння нерозчинених одна в одній рідин аналогічний аналізу діаграм плавкості неізоморфно плавких речовин.

Аналіз подібної діаграми (Рис. 2.5) розглянемо на прикладі нагрівання рідини загального складу L1 і L6.

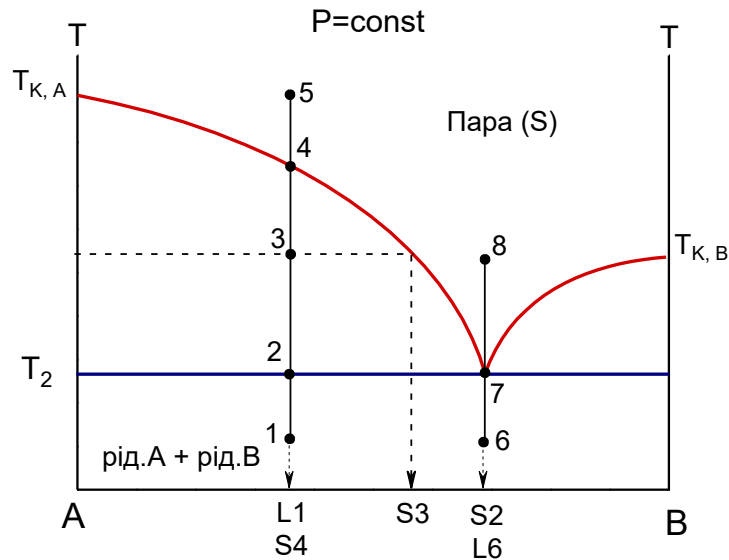


Рис. 2.5. Аналіз діаграми стану рідина-пар для речовин, що обмежено розчинні одна в одній.

Точка 1. Система гетерогенна (емульсія), складається з рідини А і рідини Б. Загальний склад системи L1. $\Phi=2$. $C = 2-2+1=1$.

При нагріванні системи кипіння починається при температурі T_2 . Починається перетворення рідини А і рідини В у пару. Причому система буде залишатись у точці 2 до тих пір, поки повністю не зникне рідина В. Рівноважна пара буде мати склад S2.

Точка 2. Система гетерогенна, $\Phi=3$: р.А + р.В + пара, складу S2. $C=2-3+1=0$.

Як тільки повністю википить рідина В, продовжується нагрівання і перетворення рідини А у пару. Склад пари буде поступово збагачуватись компонентом А і з нагріванням системи буде змінюватись по лінії пари з точки 7 в точку 4.

Точка 3. Система гетерогенна, $\Phi=2$: р.А + пара, складу S3. $C=2-2+1=1$.

В точці 4 зникає остання крапля (порція) рідини А. Пара буде мати склад S4. І далі слідує нагрівання пари, складу S4.

При нагріванні вихідної рідини складу L6 (точка 6) кипіння починається і продовжується до повного перетворення системи в пару при температурі T_2 . Кипіння супроводжується одночасним перетворенням рідини А і В у пару.

Система поводить себе як однокомпонентна. На кривій нагрівання буде спостерігатись тільки горизонтальний відрізок температури T_2 .

Як видно з аналізу діаграми температура кипіння подібної системи набагато нижче температур кипіння чистих компонентів. Причому температура кипіння буде залишатись мінімальною і постійною, поки повністю не википить один з компонентів.

Така поведінка нерозчинених рідин використовується при проведенні перегонки з водяною парою.

Перегонка з водяною парою застосовується в лабораторній практиці і у хімічній технології для очистки висококиплячих речовин (які нерозчинні у воді), в особливості для рідин, що розкладаються при температурі кипіння в чистому вигляді, але ще стійкі при температурі близькій до 100°C . Перегонку з водяною парою можна проводити і під вакуумом, якщо необхідно знизити температуру перегонки для збереження рідини від розкладання.

За допомогою перегонки з водяною парою отримують ефірні олії з рослинної сировини (Рис. 2.6).

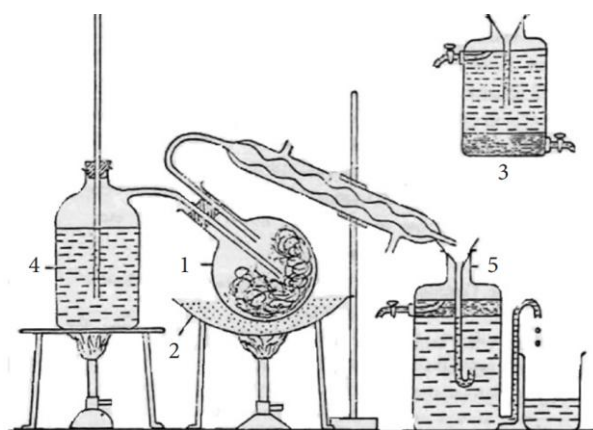


Рис. 2.6. Установка для отримання ефірних олій з рослинної сировини: 1 – дистиллятор; 2 – піщана баня; 3 – флорентійська колба для олії, яка важча від води; 4 – парогенератор; 5 – флорентійська колба для конденсації олії, яка легша за воду

Діаграма кипіння рідин, що обмежено розчинні одна в одній

Дана діаграма (Рис. 2.7) є «комбінацією» трьох діаграм:

1. діаграми взаємної розчинності обмежено розчинних рідин (область $kmnf$ – тут в рівновазі знаходяться два насичених розчину А в В і В в А);
2. діаграми кипіння необмежено розчинних рідин в областях гомогенності системи у рідкому стані $gAktm$ (тут знаходиться розчин компонента В в А – фаза α) і область $dBfn$ (тут знаходиться розчин компонента А в В – фаза β); до цих областей примикають області рівноваги рідина-пара (mOg і nOd);
3. діаграми кипіння нерозчинних одна в одній рідин – область рідини нижче лінії mn і області рівноваги рідина-пара (mOg і nOd).

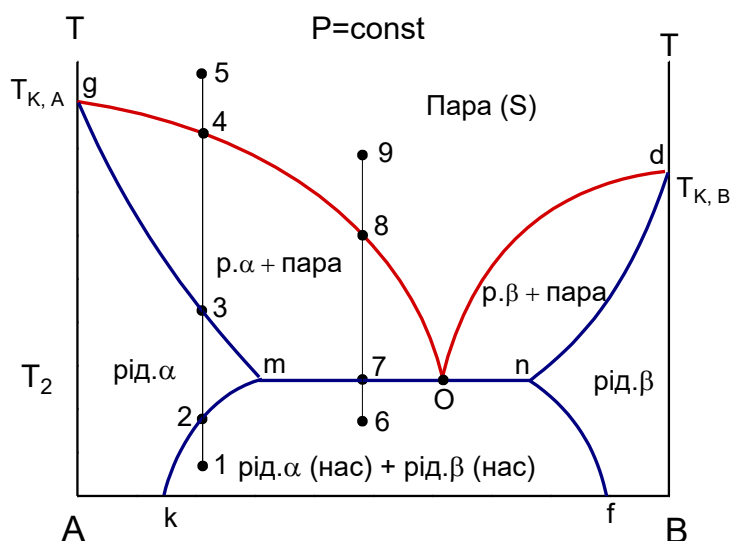


Рис. 2.7. Аналіз діаграми стану двокомпонентної системи рідин, що обмежено змішуються одна з одною (діаграма кипіння) в процесі нагрівання рідини вихідного складу L1 від температури T_1 до T_5 (випадок 1) і нагрівання рідини вихідного складу L6 від температури T_6 до T_9 , (випадок 2)

Випадок 1.

Нехай система знаходиться у фігуративній точці 1. Система гетерогенна ($\Phi=2$). Тут знаходяться в рівновазі дві рідини: насичений при даній температурі розчин В в А (α) і насичений розчин А в В (β).

При нагріванні в точці 2 система потрапляє на лінію ліквідації. Тут відбувається повне взаємне розчинення В в А і зникає фаза β .

В точці 3 рідина α починає кипіти. В процесі википання рідини α відбувається зростання температури, зміна складу пари і складу рівноважної з ним рідини α . Склад пари рухається по лінії Og, а склад рідини – уздовж лінії mg.

В точці 4 зникає остання порція рідкої фази α , і далі відбувається нагрівання пари до точки 5.

Випадок 2.

Нехай система знаходиться у фігуративній точці 6. Система гетерогенна ($\Phi=2$). Тут знаходяться в рівновазі дві рідини: насичений при даній температурі розчин В в А (фаза α) і насичений розчин А в В (фаза β).

При нагріванні в точці 7 починається кипіння. Рідини α і β перетворюються у пару складу, що відповідає точці O. Температура системи залишається постійною до повного зникнення (википання) рідкої фази β .

Після зникнення рідкої фази β продовжується підвищення температури, відбувається подальше перетворення рідкої фази α у пару.

В точці 8 зникає остання порція рідкої фази α , і далі відбувається нагрівання пари до точки 9.

Перегонка

Перегонка або дистиляція – процес розділення рідких сумішей на фракції, що відрізняються за складом.

Перегонка базується на відмінності складів при кипінні рідини і рівноважної з нею утвореної пари.

Просту перегонку здійснюють шляхом однократного часткового випарювання рідини і подальшої конденсації пари (Рис. 2.8). Відігнана фракція (дистилят) збагачена відносно більш летким (низькокиплячим) компонентом, а залишок невідігнаної рідини (кубовий залишок) – менш летким (висококиплячим).

При цьому не досягається повного розділення суміші. Обидва компоненти є леткими, обидва переходять у пару, але в різній мірі. Тому пара, що утворюється перегонкою, не є чистим низькокиплячим компонентом.

Просту перегонку використовують для грубого розділення сумішей або для попереднього очищення продуктів від небажаних домішок.

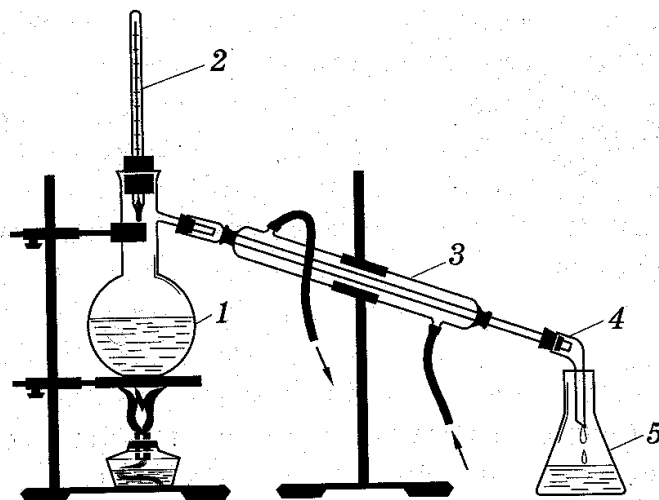
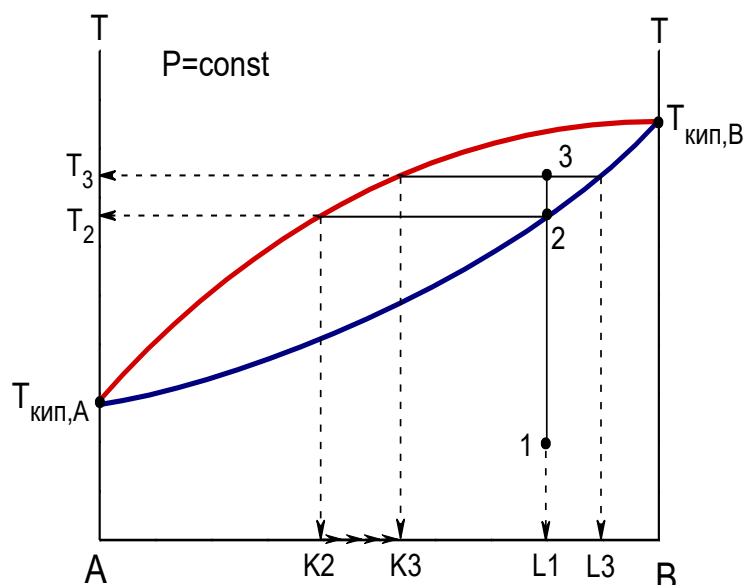


Рис. 2.8. Лабораторна установка для перегонки рідин. 1 – колба Вюрца; 2 – термометр; 3 – протитечійний холодильник; 4 – алонж; 5 – приймач.

Розглянемо проведення простої перегонки з точки зору аналізу діаграми кипіння.



Нехай вихідна рідина збагачена компонентом В (состав L1). Поміщуємо рідину у колбу Вюрца, з'єднану з холодильником, і починаємо нагрівати її вміст.

При температурі T_2 починається кипіння. Перші порції пари, що утворюються, будуть максимально збагачені компонентом А і будуть мати склад K2. Перші краплі конденсату на виході з холодильника також будуть мати склад K2.

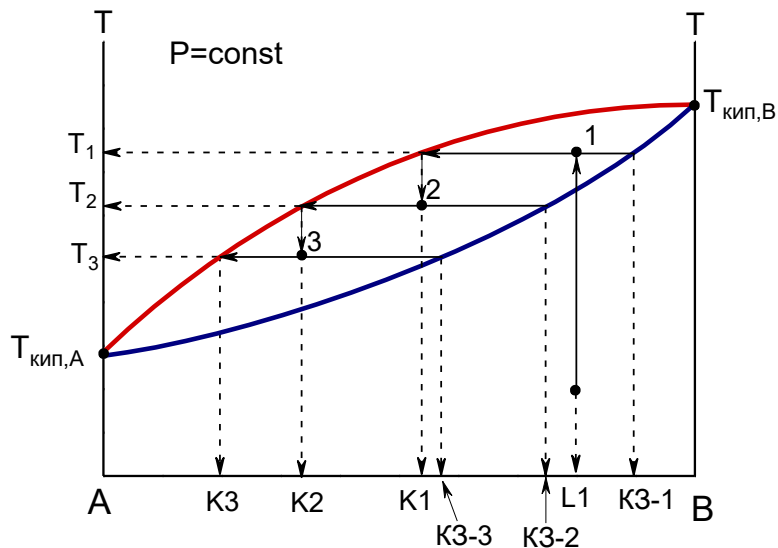
Проводимо перегонку далі. Температура буде підвищуватись, а склад крапель конденсату – збагачуватись компонентом В. Якщо ми закінчимо перегонку при температурі T_3 , то останні краплі конденсату будуть мати склад K3.

Таким чином, у приймачу збереться рідина складу між K2 і K3 (ближче до K3).

Якщо отриманий конденсат ми піддамо наступній перегонці, то отримаємо конденсат, в якому вміст компонента А буде ще більшим.

Багатостадійна перегонка називається **дробовою** або **фракційною**.

Піддамо рідину вихідного складу L1 перегонці у три стадії (ступені).



Припустимо, що в результаті першої перегонки до температури T_1 ми отримали конденсат складу $K1$ і кубовий залишок $K3-1$.

Перенесемо конденсат у колбу Вюрца і проведемо другу стадію перегонки до температури T_2 . Склад конденсату буде $K2$, а кубового залишку $K3-2$.

Піддамо конденсат складу $K2$ третій стадії перегонки до температури T_3 . При цьому отримаємо конденсат складу $K3$ максимально збагачений компонентом A і кубовий залишок $K3-3$.

При необхідності проміжні кубові залишки $K3-2$ і $K3-3$ змішуються і піддаються подальшій дробовій перегонці.

Після багатократного повторення цієї операції в рідкій фазі (що називається кубовим залишком) залишиться тільки чистий компонент B . Аналогічно (шляхом ступінчастої конденсації пари вихідного складу $L1$ і відділення на кожній ступені конденсату) при конденсації останньої порції пари буде отриманий тільки чистий компонент A .

Автоматизована дробова перегонка називається ректифікацією.

Ректифікація – спосіб дистиляції, при якому частина рідкого конденсату (флегма) постійно повертається до кубу, рухаючись назустріч парі в колоні. В результаті цього домішки, що містяться у парі, частково переходять у флегму і повертаються до кубу, при цьому чистота пари (і конденсату) підвищується.

Системи без азеотропу через велику кількість стадій перегонки теоретично можна розділити на чисті компоненти. На практиці розділити таку суміш можливо за умови значної різниці температур кипіння чистих компонентів.

Системи з азеотропом можна розділити тільки на рідину азеотропного складу і практично чистий компонент, якого у вихідній рідині більше в порівнянні з азеотропом.

3. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

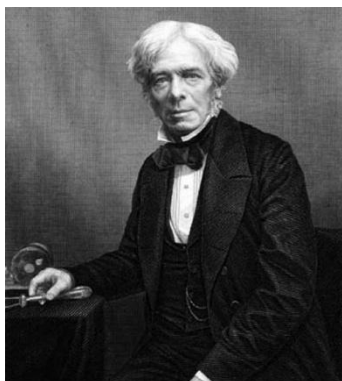
3.1. Електроліти

Електроліти – речовини, що здатні розпадатися на іони при розчиненні в полярних розчинниках або при плавленні.

Розпад молекул на іони під дією розчинника називається електролітичною дисоціацією.

На можливість дисоціації речовин з утворенням заряджених часток – іонів ще у 30-х роках ХІХ століття вказував Майкл Фарадей. Проте Фарадей вважав, що процес дисоціації відбувається тільки в електричному полі.

Звідси і походить запропонований Фарадеєм термін "електроліт", що в перекладі з грецької означає "розкладений електрикою". Утворені іони (др.-грец. $\iota\nu$ – той, що йде) рухаються до електродів і переносять електричний струм. Термін «іон» Фарадей ввів у 1834 році. Позитивно заряджені іони, що рухаються у розчині до негативного електроду (катода), Фарадей назвав катіонами, а негативно заряджені, що рухаються до позитивного електроду (анода) – аніонами.



Майкл ФАРАДЕЙ (22.09.1791 – 25.08.1867). Народився у родині коваля. Рано почав працювати в палітурній майстерні, де захопився читанням. Майкла потрясли статті з електрики у «Британській енциклопедії»: «Бесіди з хімії» мадам Марсе і «Листи про різні фізичні і філософські матерії» Л. Ейлера. Він негайно постарався повторити описані у книгах досліди. Талановитий юнак привернув до себе увагу, і його запросили послухати лекції в Королівському інституті Великобританії. Через деякий час Фарадей почав працювати там лаборантом. З 1820 р. він наполегливо працював над ідеєю об'єднання електрики і магнетизму. Згодом це стало справою всього життя вченого. У 1821 р. Фарадей вперше здійснив обертання магніту навколо провідника з током і провідника з током навколо магніту, тобто створив лабораторну модель електродвигуна. В 1824 р. він був обраний членом Лондонського королівського товариства. В 1831 р. вчений виявив існування електромагнітної індукції, а в наступні роки встановив закони цього явища. Відкрив також екстраструми при замиканні і розмиканні електричного кола, визначив їх напрями. Спираючись на експериментальний матеріал, довів тотожність «тваринної» і «магнітної» термоелектрики, електрики від тертя, гальванічної електрики. Пропускаючи струм через розчини лугів, солей, кислот, сформулював у 1833 р. закони електролізу (закони Фарадея). Ввів поняття «катод», «анод», «іон», «електроліз», «електрод», «електроліт». Сконструював вольтметр. У 1843 р. Фарадей експериментально довів ідею збереження електричного заряду і впритул підійшов до відкриття закону про збереження і перетворення енергії, висловив думку про єдність сил природи і про їх взаємне перетворення. Творець вчення про електромагнітне поле; висловив думку про електромагнітну природу світла (мемуари «Думки про променеві коливання», 1846 р.). У 1854 р. відкрив явище діаманетизму, а через три роки – парамагнетизму. Започаткував магнітооптику. Ввів поняття електромагнітного поля. Ця ідея, на думку А. Ейнштейна, була самим важливим відкриттям з часів І. Ньютона. Фарадей жив скромно і тихо, віддаючи перевагу над усім заняттям дослідями. Помер 25 серпня 1867 р. у Лондоні.

Пізніше було показано, що слабкі електроліти здатні практично повністю дисоціювати під дією електричного поля напруженістю більше $5 \cdot 10^7$ В/м. Проте часткова або повна дисоціація електролітів відбувається без накладення електричного поля.

Реакція дисоціації 1-1 валентної молекули може бути записана в наступному вигляді:



В результаті дисоціації електролітів у розчині зростає концентрація часток, внаслідок того, що з однієї молекули, яка продисоціювала, утворюється мінімум два іона. Раніше ми розглядали властивості розчинів, кількісна характеристика яких залежить тільки від числа розчинених часточок (концентрації), але не залежить від їх природи. Такі властивості розчинів називаються колігативними.

Узагальнюючи експериментальні дані, Вант-Гофф прийшов до висновку, що розчини електролітів завжди поведуть себе так, наче вони містять більше часточок розчиненої речовини, ніж впливає з аналітичної концентрації. Для врахування цих відхилень Вант-Гофф запропонував поправку – ізотонічний коефіцієнт (i):

$$\Delta T_{Kp} = i \cdot K \cdot m_2 ;$$

$$\Delta T_{Kun} = i \cdot E \cdot m_2 ;$$

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T ;$$

$$P_{0,1} - P_1 = i \cdot P_{0,1} \cdot x_2 .$$

Відношення загального числа часточок (іонів і молекул) у розчині електроліту до числа розчинених молекул називається **коефіцієнтом Вант-Гоффа**.

Коефіцієнт Вант-Гоффа показує також, у скільки разів збільшується загальна молярна концентрація часточок у розчині за рахунок дисоціації електроліту.

Ізотонічний коефіцієнт для розчинів електролітів завжди більше одиниці, причому з розбавленням розчину i зростає до деякого цілочисельного значення (3.1):

$$i = 1 + \alpha(n - 1). \quad (3.1)$$

де n – число іонів, на яке дисоціює одна молекула електроліту; α – ступінь дисоціації електроліту.

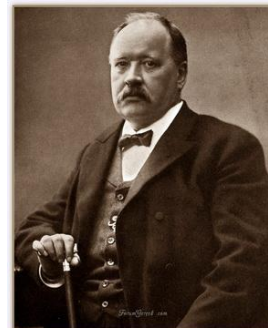
Експериментально визначивши ізотонічний коефіцієнт, можна розрахувати ступінь дисоціації електроліту (3.2):

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}. \quad (3.2)$$

3.2. Теорія електролітичної дисоціації Арреніуса

Відхилення, що спостерігається для розчинів електролітів, а також їх здібність проводити електричний струм, були пояснені на основі теорії електролітичної дисоціації, створеній шведським вченим Сванте Арреніусом (1883 р.).

Сванте Арреніус (19.02.1859 – 02.10.1927) народився у маєтку Вейк, неподалік від Уппсали, в родині управляючого маєтком. З раннього дитинства Сванте виявляв виняткові здібності до біології, фізики і математики. В 1876 р. Сванте вступив до Уппсальського університету, де вивчав математику, фізику, хімію. В 1878 р. йому присвоїли ступінь бакалавра природничих наук. Продовжив вивчення фізики в цьому університеті ще на три роки, однак йому були потрібні глибокі знання, тому у 1881 р. він виїхав у Стокгольм для продовження досліджень в області електрики. В 1883 році розробив теорію електролітичної дисоціації, а у 1884 р. захистив докторську дисертацію с деякими труднощами, оскільки багато вчених сумнівались у правильності його гіпотези. Потім його призначили лектором Уппсальського університету, на цій посаді Арреніус знаходився два роки. В 1886 р. Арреніус став стипендіатом Королівської академії Швеції. Це дало йому можливість проводити дослідження за кордоном. У Стокгольмському університеті Арреніус отримує посаду професора і в подальшому (1897 р.) стає ректором університету. В 1903 р. Арреніусу була присуджена **Нобелівська премія в області хімії** «як признання особливого значення його теорії електролітичної дисоціації для розвитку хімії». Теорія іонів Арреніуса заклала підґрунтя для електрохімії, «дозволивши застосувати до неї математичний підхід». Одним з найбільш важливих результатів теорії Арреніуса було завершення колосального узагальнення, за яке перша Нобелівська премія в області хімії була присуджена Вант-Гоффу. Але не тільки цими проблемами займався Арреніус. Він опублікував статтю про шарові блискавки (1883 р.), вивчив вплив сонячної радіації на атмосферу, шукав пояснення таким кліматичним змінам як льодовикові періоди, намагався застосувати фізико-хімічні теорії до вивчення вулканічної активності і т.п. Арреніус отримав багато нагород і титулів. Серед них – медаль Деві Лондонського королівського товариства (1902), медаль Вілларда Гіббса Американського хімічного товариства (1911 р.). Був членом багатьох іноземних академій. 2 жовтня 1927 р. Арреніус після нетривалої хвороби раптово помер у Стокгольмі.



Загальні положення теорії Арреніуса:

1. Солі, кислоти, основи при розчиненні у воді та деяких інших полярних розчинниках розпадаються (*дисоціюють*) на позитивно і негативно заряджені іони.
2. Іони є зарядженими часточками, які складаються або з окремих атомів, або з групи атомів. Передбачається, що іони у розчині поведуть себе подібно молекулам ідеального газу, тобто не взаємодіють один з одним.
3. Ці іони існують у розчині незалежно від того, проходить через розчин електричний струм чи ні. Внаслідок цього, число часточок розчиненої речовини, які рухаються незалежно, більше, порівняно з відсутністю дисоціації, а величини колігативних властивостей розчинів зростають прямо пропорційно числу часточок.

4. Разом з процесом дисоціації у розчині перебігає зворотний процес – асоціація іонів у молекули. Дисоціація є рівноважним процесом. Таким чином, дисоціація молекул на іони є неповною, тому в якості міри електролітичної дисоціації Арреніус ввів величину ступеня дисоціації α , що визначається часткою молекул, які розпались на іони; частка молекул $(1 - \alpha)$ залишається недисоційованою:

$$\alpha = \frac{N_D}{N_0},$$

де N_D – число молекул, які продисоціювали; N_0 – вихідне число молекул.

5. Процес дисоціації описується законом діючих мас. При зменшенні концентрації дисоціація стає практично повною:



Так, якщо в результаті дисоціації утворюється один катіон і аніон, то рівноважні концентрації часточок у розчині (часто для позначення рівноважних молярних концентрацій часточок використовують квадратні дужки) можуть бути виражені через ступінь дисоціації (α) і концентрацію електроліту (C):

$$[A^+] = [B^-] = \alpha \cdot C; [AB] = (1 - \alpha)C \quad (3.4)$$

Константа рівноваги (константа дисоціації K_D) згідно до закону діючих мас буде мати вигляд:

$$K_D = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} \quad (3.5)$$

$$K_D = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (3.6)$$

Вираз (3.6) називається **законом розведення (розбавлення) Оствальда (1888 р.)**.

Необхідно зауважити, що даний вираз справедливий тільки для симетричних бінарних слабких електролітів, коли молекула дисоціює на один катіон і один аніон.

Оскільки K_D є постійною при даній температурі, то можна розрахувати ступінь дисоціації електроліту при даній концентрації:

$$\alpha = \frac{-K_D + \sqrt{K_D^2 + 4K_D C}}{2C}. \quad (3.7)$$

При малих константах дисоціації і не дуже низьких концентраціях електроліту, коли $K_D^2 \ll 4K_D C$:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C}}. \quad (3.8)$$

Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчинника і розчиненої речовини, концентрації розчину і температури.

За величиною ступеня дисоціації електроліти розділяють на три групи: сильні ($\alpha \geq 0.7$), середньої сили ($0.3 < \alpha < 0.7$) і слабкі ($\alpha \leq 0.3$). До сильних електролітів належать майже всі солі (окрім $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, HgCl_2 , CdCl_2), більшість неорганічних кислот та лугів; до слабких – усі органічні кислоти, вода, NH_4OH , H_2S і т.д. Електролітами середньої сили є деякі неорганічні кислоти: HF , HCN , H_3PO_4 .



Вільгельм Оствальд (2.09.1853 – 4.04.1932) народився у Ризі (Латвія) в родині бондаря. Надзвичайно широкий діапазон інтересів проявився у Оствальда ще у ризькій гімназії. Він захоплювався хімією, фізикою, літературою й малюванням, а також грав на альті та фортепіано. В 1872 р. він став студентом хімічного факультету Дерптського (нині Тартуського) університету, а у 1876 р. отримав ступінь бакалавра і залишився в аспірантурі, займаючи одночасно посаду приват-доцента. Виявив інтерес до фізичної хімії. Написав магістерську роботу в Дерптському університеті. В 1878 р. Оствальду присвоєний докторський ступінь за дисертацію про оптичний коефіцієнт заломлення кислотно-основних реакцій. Він викладав фізику і хімію в місцевій школі та одночасно працював асистентом у проф. А. фон Еттінгена. У 1881 р. Оствальд був обраний професором хімії Ризького політехнічного інституту. Написав ряд підручників, які зіграли важливу роль у затвердженні фізичної хімії як самостійної дисципліни. В 1887 р. Оствальд був призначений першим професором фізичної хімії в Лейпцігському університеті, де працювали Якоб Вант-Гофф, С. Арреніус і В. Нернст. У цьому році він заснував «Журнал фізичної хімії», де був редактором багато років. Засноване їм Німецьке електрохімічне товариство незабаром було перетворено у Німецьке фізико-хімічне товариство Бунзена. В 1890 р. він починає розглядати енергію як першооснову фізичного світу. Оствальд скептично відносився до всіх матеріалістичних концепцій, особливо до атомно-молекулярної теорії. Він стверджував, що природні явища можуть пояснюватись перетвореннями енергії, вивів закон термодинаміки на рівень філософських узагальнень згідно до такого підходу. В 1906 р. Оствальд виходить у відставку і присвячує себе вивченню енергії світла, а також організаторській і творчій діяльності. В 1909 р. Оствальду присуджена Нобелівська премія в області хімії «у знак визнання його розробок з каталізу, а також за дослідження основних принципів регулювання хімічної рівноваги та прискорення або уповільнення реакцій», які мають велике значення не тільки для розвитку теорії, але і для практичного застосування. Це – виробництво сірчаної кислоти та синтез барвників на основі індиго. В. Оствальд приймав участь у роботі численних міжнародних наукових товариств, включаючи Міжнародну комісію з атомної ваги і Міжнародну асоціацію хімічних товариств. Його цікавило питання державної освіти та підготовки вчених. Один з його синів, Вільгельм Вольфганг Оствальд, став видатним вченим в області колоїдної хімії.

Недоліки теорії електролітичної дисоціації Арреніуса

1. Теорія ігнорувала взаємодію іонів з диполями води або іншого полярного розчинника.

Проте саме дана взаємодія є причиною дисоціації молекул. Таким чином, теорія Арреніуса не розкривала причини електролітичної дисоціації.

2. Теорія ігнорувала іон-іонну взаємодію.

Внаслідок цього розрахована K_d за законом розведення Оствальда не залишається постійною, а змінюється з концентрацією електроліту. Значною мірою цей недолік проявляється для сильних електролітів.

Теорія стає застосовною для розбавлених розчинів ($C < 0,1$ М) слабких електролітів при ступенях дисоціації $\alpha < 0,05$. Таким чином, теорія Арреніуса не передбачала розподіл електролітів на сильні та слабкі.

3.3. Причини електролітичної дисоціації

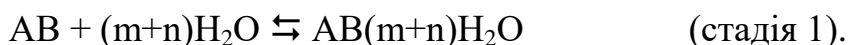
Сольватація (гідратація)

За сучасними уявленнями причиною електролітичної дисоціації є фізико-хімічна взаємодія між полярними молекулами та іонами розчиненої речовини і полярними молекулами розчинника (сольватація), яка приводить до утворення сполук сольватів (комплексів). У випадку якщо розчинник – вода, говорять про гідратацію і утворення гідратів. Молекула води полярна, її дипольний момент $\mu = 1,84$ D, тобто вона має сильну поляризаційну дію.

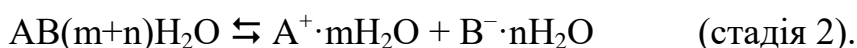
Енергія, необхідна для розриву зв'язку в молекулі або кристалічній ґратці, компенсується енергією, яка виділяється при сольватації іонів, що утворюються.

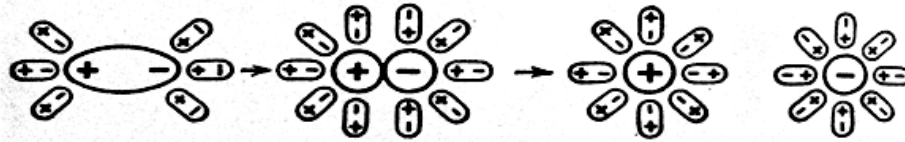
Взаємодія між молекулами та іонами розчинної речовини і молекулами води може складатись з декількох процесів, що протікають послідовно або одночасно: молекулярної дисоціації, утворення сольватів, іонізації та електролітичної дисоціації. В залежності від типу розчинених речовин число стадій може змінюватись. Так, у випадку іонних кристалів стадії утворення гідратів і електролітична дисоціація суміщені.

У випадку асоційованих речовин першою стадією є молекулярна дисоціація розчиненої речовини. Процес молекулярної дисоціації проходить внаслідок хімічної взаємодії між молекулами розчиненої речовини АВ, $(m+n)$ молекулами води з утворенням гідратованої молекули $AB(m+n)H_2O$:



Гідрат, що утворюється, дисоціює на гідратовані іони (стадія електролітичної дисоціації):





Процес сольватації може припинитись на будь-якій стадії. Якщо процес гідратації зупиняється на стадії 1, то система являє собою розчин неелектроліту. Вона характеризується відсутністю іонів у розчині і відповідно не має іонної електричної провідності. Якщо процес гідратації протікає до стадії 2, то система є розчином електроліту, тобто має місце електролітична дисоціація з утворенням іонів. Рівняння електролітичної дисоціації можна записати без проміжних стадій, вказавши лише вихідні та кінцеві продукти реакції:



Особливістю гідратів (сольватів) як хімічних сполук є те, що коефіцієнти n і m змінюються зі зміною концентрації, температури та інших параметрів розчину. Тому наведені формули гідратів (сольватів) не відповідають їх істинному стехіометричному складу, і у рівняннях хімічних реакцій гідратовані іони зазвичай записують як $A^+(aq)$, $B^-(aq)$.

Проте часто у подібних рівняннях не вказують молекули розчинника, записуючи їх у такому вигляді:

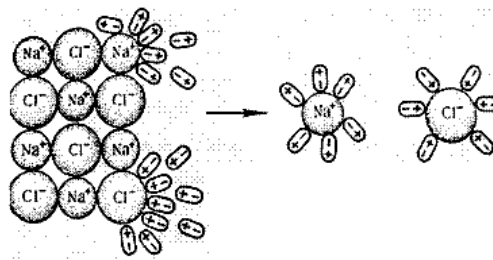


Електролітична дисоціація перебігає довільно ($\Delta G < 0$). Зниження ізобарно-ізотермічного потенціалу обумовлено утворенням гідратованих (сольватованих) іонів. Енергії гідратації (сольватації) достатньо для руйнування хімічних зв'язків у молекулах або іонних кристалах.

3.4. Механізм електролітичної дисоціації

В залежності від структури розчиненої речовини в безводному стані її дисоціація перебігає по-різному. Найбільш типові два випадки:

1. Розчинена речовина з іонним зв'язком (NaCl, KCl і т.ін.). «Молекули» таких речовин вже складаються з іонів. При їх розчиненні полярні молекули води (диполі) будуть орієнтуватися до іонів своїми протилежними сторонами. Між іонами та диполями води виникають сили взаємного тяжіння (іон-дипольна взаємодія), в результаті зв'язок між іонами слабшає і вони у гідратованому вигляді переходять у розчин. У розглянутому випадку одночасно з розчиненням відбувається дисоціація молекул. Речовини з іонним зв'язком дисоціюють легше всього.



Дисоціації іонного кристалу сприяє зменшення взаємодії іонів у кристалічній ґратці у середовищі з високою діелектричною проникністю. Згідно до закону Кулона (3.9), взаємодія двох заряджених часточок обернено пропорційна діелектричній проникності середовища:

$$F = \frac{|q_1| \cdot |q_2|}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2}. \quad (3.9)$$

Вода ($\epsilon = 81$), а також HCN ($\epsilon = 107$) і HCOOH ($\epsilon = 57$) відносяться до розчинників, які викликають сильну дисоціацію. Нижчі спирти і кетони, оцтова кислота, піридин мають $\epsilon = 20-35$ і також здібні утворювати електроліти, хоча і у меншій мірі (ϵ – діелектрична проникність розчинника).

2. Розчинена речовина з полярним ковалентним зв'язком (наприклад, HCl, H₂SO₄, H₂S та ін.). Тут також навколо кожної полярної молекули речовини орієнтуються відповідним чином диполі води з утворенням гідратів. У результаті такої диполь-дипольної взаємодії об'єднана електронна хмара (електронна пара) практично повністю зміститься до атома з більшою електронегативністю, при цьому полярна молекула перетворюється на іонну (стадія іонізації молекули) і потім розпадається на іони, які переходять у розчин в гідратованому вигляді. Дисоціація може бути повною або частковою – все залежить від ступеня полярності зв'язків у молекулі.

Різниця між розглянутими випадками полягає в тому, що у випадку іонного зв'язку іони існували у кристалі, а у випадку полярної – вони утворюються в процесі розчинення. Сполуки, що містять одночасно і іонні, і полярні зв'язки, спочатку дисоціюють за іонними, а потім – за ковалентними полярними зв'язками. Наприклад, гідросульфат натрію NaHSO₄ повністю дисоціює за зв'язком Na-O, частково – за зв'язком H-O і практично не дисоціює за малополярними зв'язками сірки з киснем.

Таким чином, ступінь електролітичної дисоціації (глибина процесу дисоціації) залежить від:

- типу кристалічної ґратки розчиненої речовини;
- діелектричної проникності розчинника;
- концентрації електроліту;
- температури (ступінь дисоціації при ендотермічному процесі з ростом температури збільшується).

3.5. Іонна сила розчину

Для формального описання сумарної електростатичної взаємодії всіх іонів у розчині американські вчені Г. Н. Льюїс і М. Рендалл ввели поняття іонної сили розчину (3.10).

Іонна сила розчину дорівнює напівсумі добутків концентрації (C_i) всіх іонів у розчині на квадрат їх заряду (z_i):

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot z_i^2). \quad (3.10)$$

Приклад 1. Розрахувати іонну силу розчину CaCl_2 концентрацією $C=0,1$ М.

Запишемо рівняння дисоціації CaCl_2 :



З урахуванням ступеня дисоціації α , виразимо концентрації іонів у розчині:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \alpha C; C(\text{Cl}^-) = 2\alpha C.$$

Запишемо вираз для розрахунку іонної сили розчину CaCl_2 у загальному вигляді:

$$I = \frac{1}{2} \sum (\alpha C (+2)^2 + 2\alpha C (-1)^2).$$

Якщо ступінь дисоціації $\alpha=1$, тоді:

$$I = \frac{1}{2} \sum (0,1(+2)^2 + 2 \cdot 0,1(-1)^2) = 0,3.$$

Якщо ступінь дисоціації дорівнює, наприклад, $\alpha=0,6$:

$$I = \frac{1}{2} \sum (0,6 \cdot 0,1 \cdot (+2)^2 + 2 \cdot 0,6 \cdot 0,1 \cdot (-1)^2) = 0,18.$$

Приклад 2. Розрахувати іонну силу розчину, що містить два електроліти: $0,1$ М CaCl_2 ($\alpha_1=0,6$) і $0,5$ М K_2SO_4 ($\alpha_2=0,8$).

Запишемо рівняння дисоціації:



З урахуванням ступеня дисоціації, виразимо концентрації іонів у розчині:

$$C(\text{Ca}^{2+}) = \alpha_1 0,1; C(\text{Cl}^-) = 2\alpha_1 0,1;$$

$$C(\text{K}^+) = 2\alpha_2 0,5; C(\text{SO}_4^{2-}) = \alpha_2 0,5.$$

Запишемо вираз для розрахунку іонної сили розчину в загальному вигляді:

$$I = \frac{1}{2} \sum (\alpha_1 C(Ca^{2+})(+2)^2 + 2\alpha_1 C(Cl^{-1})(-1)^2 + 2\alpha_2 C(K^{+})(+1)^2 + \alpha_2 C(SO_4^{-2})(-2)^2).$$

Якщо ступінь дисоціації $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$, тоді:

$$I = \frac{1}{2} \sum (0,1(+2)^2 + 2 \cdot 0,1(-1)^2 + 2 \cdot 0,5(+1)^2 + 0,5(-2)^2) = 1,8.$$

З урахуванням ступенів дисоціації отримаємо:

$$I = \frac{1}{2} \sum (0,6 \cdot 0,1 \cdot (+2)^2 + 2 \cdot 0,6 \cdot 0,1 \cdot (-1)^2 + 0,8 \cdot 2 \cdot 0,5(+1)^2 + 0,8 \cdot 0,5(-2)^2) = 1,38.$$

3.6. Іонний добуток води. рН

Вода є дуже слабким електролітом і в дуже малій мірі дисоціює на іони:



Застосуємо до цього оборотного процесу закон діючих мас.

$$K_D = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]},$$

де K_D – константа дисоціації води, яку можна розрахувати, наприклад, з використанням значення електричної провідності. При 25°C $K = 1,8 \cdot 10^{-16}$.

Оскільки вода дисоціює вкрай мало, то у рівнянні концентрацію води $[H_2O]$ можна враховувати величиною постійною.

Чисельно $[H_2O] = 1000/18 = 55,56$ моль/л. Рівняння можна переписати так:

$$K_W = [H^+][OH^-].$$

K_W – постійна величина – називається іонним добутком води. Підставимо значення K і $[H_2O]$ у рівняння і отримаємо чисельне значення іонного добутку води при 25 °C:

$$K_W = [H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Середовище водних розчинів визначається співвідношенням концентрацій двох іонів H^+ і OH^- , які завжди присутні у воді і у водному розчині будь-якої речовини.

Щоб уникнути незручностей, що пов'язані із застосуванням чисел з негативними показниками ступеня, концентрацію водневих іонів прийнято виражати через водневий показник рН (3.11).

Водневий показник рН – це негативний десятковий логарифм концентрації (активності) іонів водню у розчині:

$$pH = -\lg[H^+], \quad (3.11)$$

де $[H^+]$ – концентрація іонів водню у розчині, моль/л.

Поняття «водневий показник» було введено датським хіміком Зьоренсенем у 1920 р.: буква «р» – початкова буква датського слова *potenz* – математична степінь, буква Н – символ водню.

1) *нейтральне середовище*: для чистої води концентрація іонів водню дорівнює концентрації гідроксид-іонів, оскільки з одного моля води утворюється один моль іонів H^+ і один моль іонів OH^- . Отже, концентрація цих іонів $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, а $pH = 7$;

2) *кисле середовище*: $[H^+] > [OH^-]$ і $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, $pH < 7$;

3) *лужне середовище*: $[OH^-] > [H^+]$ і $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, $pH > 7$.

Аналогічно концентрацію OH^- -іонів можна виразити через показник гідроксид-іонів pOH (3.12).

Гідроксильним показником pOH називають негативний десятковий логарифм концентрації (активності) гідроксильних іонів:

$$pOH = -\lg[OH^-], \quad (3.12)$$

де $[OH^-]$ – концентрація гідроксид-іонів у розчині, моль/л:

$$pH + pOH = 14; pOH = 14 - pH.$$

3.7. Іон-іонна взаємодія у розчинах електrolітів

Припущення Арреніуса щодо існування у розчині сильного електrolіту такої ж динамічної рівноваги між молекулами та іонами, як і у слабких електrolітів, виявилось помилковим. Експериментальні дослідження показали, що, по-перше, величина константи дисоціації сильного електrolіту залежить від концентрації (тобто до розчинів сильних електrolітів непридатний закон діючих мас) і, по-друге, ніякими методами не вдалось виявити у розчинах сильних електrolітів молекули, які не продисоціювали. Це дозволило зробити висновок, що сильні електrolіти у розчинах будь-яких концентрацій повністю дисоціюють на іони і, як наслідок, закономірності, що отримані для слабких електrolітів, не можуть застосовуватись до сильних електrolітів без відповідних поправок.

У розбавлених розчинах, коли іони знаходяться на великій відстані один від одного, їх взаємодія в основному є електростатичною. Зі зближенням іонів при зростанні концентрації розчину починається перекривання сольватних оболонок окремих іонів, і електростатична взаємодія іонів ускладнюється іон-дипольною взаємодією. Інколи при зближенні катіонів та аніонів відбувається асоціація, при якій сили взаємодії між іонами вже не можна вважати чисто електростатичними. Ще більш значна неелектростатична взаємодія виникає при утворенні у розчині електrolіту комплексних іонів та недисоційованих молекул.

Всю сукупність взаємодій, що виникають у розчинах електrolітів, можна формально описати з використанням замість концентрацій іонів – їх

активностей. При цьому, як і у розчинах неелектролітів, передбачається, що всі термодинамічні співвідношення, які записані у формі рівнянь для ідеальних розчинів, але містять не концентрації, а активності, строго відповідають результатам експериментальних вимірювань. Таким чином, усі види взаємодії між часточками розчину (за виключенням випадків зміни складу розчину) без врахування їх фізичної природи зводяться до відхилення експериментально здобутих активностей від відповідних концентрацій.

Для ідеального розчину залежність хімічного потенціалу від концентрації має вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i .$$

Щоб застосувати це рівняння для реального розчину замість концентрації необхідно підставити величину активності:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i .$$

Активність речовини – це величина, підстановка якої замість концентрації в термодинамічні рівняння ідеального розчину робить їх справедливими для реального розчину.

Активність характеризує властивості реального розчину незалежно від того, чим обумовлено відхилення цих властивостей від ідеального розчину. Відмінність активності електроліту від концентрації обумовлено частковою або повною дисоціацією його молекул на іони, появою сил електростатичної взаємодії цих іонів, взаємодією іонів із розчинником і т. ін. Активність враховує всі причини, що викликають відхилення від ідеальності.

Активність пов'язана з концентрацією наступним співвідношенням:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i ,$$

де γ_i – коефіцієнт активності; m_i – концентрація.

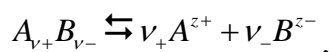
Розчин електроліту необхідно розглядати не просто як розчин речовини АВ, а розчин, що містить катіони з концентрацією A^+ і активністю a_+ та аніони з концентрацією B^- і активністю a_- . Зважаючи на те, що неможливо створити розчин, що містить тільки один вид іонів, і визначити a_+ та a_- , прийнято використовувати середню іонну концентрацію m_{\pm} і середню іонну активність a_{\pm} .

Для одно-одновалентного електроліту АВ (1-1) середня активність і середній коефіцієнт активності:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-} ;$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-} .$$

Для електроліту $A_{\nu_+}B_{\nu_-}$, який дисоціює відповідно до рівняння:



середня активність і середній коефіцієнт активності:

$$a_{\pm} = \sqrt{\nu} \sqrt{a_{+}^{\nu_{+}} \cdot a_{-}^{\nu_{-}}};$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\nu} \sqrt{\gamma_{+}^{\nu_{+}} \cdot \gamma_{-}^{\nu_{-}}}.$$

Для врахування іон-іонних взаємодій, у загальному випадку, константа рівноваги повинна бути виражена через рівноважні активності учасників реакції:

$$K_D = \frac{a_{A^{+}} \cdot a_{B^{-}}}{a_{AB}}.$$

Для розбавлених розчинів електролітів експериментальним шляхом встановлений закон (правило) іонної сили – середній коефіцієнт активності електроліту визначається тільки іонною силою розчину і не залежить від природи і концентрації окремих іонів.

Коефіцієнт активності нескінченно розведеного розчину приймається за одиницю. З ростом концентрації γ_{\pm} спочатку зменшується (Рис. 3.1), що пов'язано з ростом сил тяжіння між іонами, а потім, коли відбувається значне зростання сил відштовхування, він збільшується і приймає значення більше одиниці. Значення коефіцієнтів активності деяких сильних електролітів при різних молярностях наведені у табл.3.1.

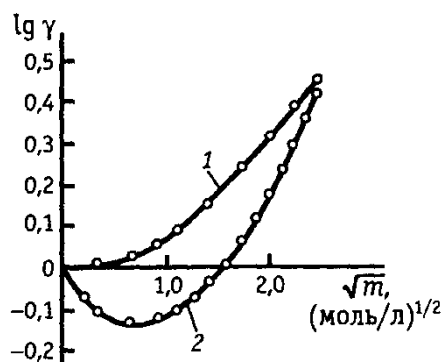


Рис. 3.1. Залежність логарифма коефіцієнта активності тростинного цукру (крива 1) і LiCl (крива 2) від кореня квадратного їх концентрації у водному розчині

Таблиця 3.1. Значення коефіцієнтів активності деяких сильних електролітів при різних молярностях

Електроліт	Коефіцієнт активності (γ) при різних молярностях		
	m = 0,1	m = 0,5	m = 1,0
HCl	0,796	0,757	0,809
HBr	0,805	0,789	0,871
HClO ₄	0,803	0,769	0,823
HNO ₃	0,791	0,720	0,724
H ₂ SO ₄	0,266	0,156	0,1316
LiOH	0,760	0,617	0,554
KOH	0,798	0,732	0,756
CsOH	0,795	0,739	0,771
Na ₂ SO ₄	0,445	0,266	0,201
CuSO ₄	0,150	0,062	0,042
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,035	0,0143	0,0175

3.8. Теорія сильних електролітів Дебая-Гюккеля

Щоб описати іон-іонну взаємодію, необхідно знати розподіл іонів у розчині і природу сил, що діють між іонами. Оскільки і іони, і диполі розчинника рухаються хаотично, а іони можуть утворювати асоціати, комплекси і недисоційовані молекули, то у загальному вигляді задача про розподіл іонів виявляється надзвичайно складною. Можна припустити, що електроліт повністю дисоційований ($\alpha=1$), розчинник є безперервне середовище з діелектричною константою ϵ , а іони взаємодіють у ньому тільки за законом Кулона. В цих умовах питання про розподілення та взаємодію іонів у розчинах електролітів було вирішено П. Дебаєм та Е. Гюккелем (1923 р.).

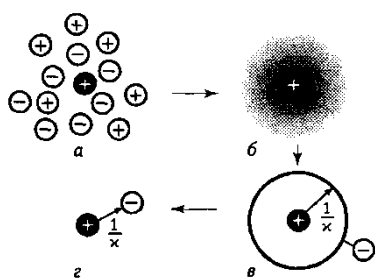


Рис. 3.2. Розподілення зарядів в іонній атмосфері: а – у реальній іонній атмосфері; б – в моделі з «розмазаним» зарядом; в – в моделі сферичного конденсатора; г – при заміні іонної атмосфери окремим іоном.

Серед множини іонів, що беруть участь у хаотичному тепловому русі, в теорії Дебая і Гюккеля обирається один – так званий **центральный іон**, який розглядається як нерухомий. Інакше кажучи, начало обраної системи координат прив'язується до центру цього іона. Поблизу центрального іона деяким чином розподіляються інші іони. Характер цього розподілу обумовлений, по-перше, полем центрального іона, яке убуває з відстанню від центрального іона, і, по-друге, тепловим рухом іонів. Тому чим ближче до центрального іона, тим більше вірогідність того, що там опиниться іон протилежного знаку. Центральний іон як би оточений **іонною атмосферою** (Рис. 3.2). Вибір центрального іона є умовним, тобто кожний іон можна розглядати як центральний і у той же час таким, що входить до складу іонної атмосфери інших іонів.

Тепловий рух іонів в іонній атмосфері приводить до того, що дискретні заряди цих іонів як би розмазуються. В результаті іонну атмосферу, складену з окремих іонів, у середньому за деякий проміжок часу можна моделювати сферою «розмазаного» заряду, щільність якої зменшується з віддаленням від центрального іона. Загальний заряд іонної атмосфери за умови електронейтральності повинен за абсолютною величиною дорівнювати заряду центрального іона і бути протилежним йому за знаком.

Основні положення теорії Дебая-Гюккеля:

1. Іони електроліту взаємодіють один з одним. Сили взаємодії електростатичні і можуть бути розраховані за законами електростатики.
2. Розчинник впливає на взаємодію іонів. Цей вплив враховується введенням діелектричної константи розчинника як безперервного однорідного середовища.

3. Взаємодія іона (в теорії він називається *центральним*) з оточуючими його іонами електроліту в середньому рівноцінно його взаємодії з уявною *іонною атмосферою*, що має безперервний розподіл електричного заряду.
4. Розмірами центрального іона можна нехтувати і вважати його точковим зарядом.

Припущення щодо електростатичної взаємодії іонів пояснює відмінність розчинів сильних електролітів від ідеальних. Обчислюючи роботу утворення іонної атмосфери, можна кількісно оцінити міру відхилення від ідеального стану і знайти коефіцієнт активності електроліту. В результаті маємо рівняння *граничного закону Дебая-Гюккеля* (3.13), справедливе для дуже розведених бінарних розчинів сильних електролітів:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_{+} \cdot z_{-}| \sqrt{I}, \quad (3.13)$$

де γ_{\pm} – середній коефіцієнт активності електроліту; z_{+} і z_{-} – заряди іонів; I – іонна сила розчину; A – коефіцієнт, що залежить від температури і діелектричної проникності розчинника. Для розведених водних розчинів при $T=298 \text{ K}$, $A = 0,509$.

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 |z_{+} \cdot z_{-}| \sqrt{I}. \quad (3.14)$$

Це рівняння (3.14) теоретично обґрунтовує закон іонної сили, тому що підтверджує, що при постійній іонній силі розчину γ_{\pm} всіх електролітів однаковий і не залежить від їх природи.

Електростатична теорія дозволяє розрахувати ряд властивостей розчинів сильних електролітів, які знаходяться, проте, у задовільній згоді з дослідом лише для дуже малих концентрацій розчину, порядку 0,01 М і менше. Ряд фактів ця теорія пояснити не може. Все це пов'язано з неточністю прийнятих допущень. При малих відстанях між іонами сили їх взаємодії не можуть бути зведені лише до електростатичних. Опис взаємодії іонів з розчинником не повинен ігнорувати молекулярну структуру розчинника простим введенням діелектричної проникності. Характер цієї взаємодії залежить від будови та інших індивідуальних особливостей іонів електроліту і молекул розчинника і змінюється з розведенням розчину. Уява про повну дисоціацію електроліту повинна бути доповнена описом асоціації іонів та утворення комплексних іонів і молекул.

3.9. Електрична провідність розчинів. Числа переносу

Провідник – це тіло, всередині якого міститься достатня кількість вільних електричних зарядів, здібних пересуватись під дією електричного поля. В провідниках можливе виникнення електричного струму під дією прикладеного електричного поля.

Електричний струм – це впорядкований рух заряджених часточок.

Для виникнення та існування електричного струму необхідна наявність вільно заряджених часточок, що рухаються направлено і впорядковано. В залежності від роду провідника ці заряджені часточки різні, отже, різні і типи провідності. Існують **декілька видів провідності – електронна, іонна, діркова та електронно-діркова провідності.**

Електронна провідність – це спосіб провідності, властивий більшою мірою металам, а також деяким сполукам і речовинам. Для нього характерна наявність вільних заряджених часточок – **електронів**, за допомогою яких при певному факторі – наявності електричного поля – виникає електричний струм. При електронній провідності опір провідника прямо пропорційний температурі (з ростом температури провідність зменшується).

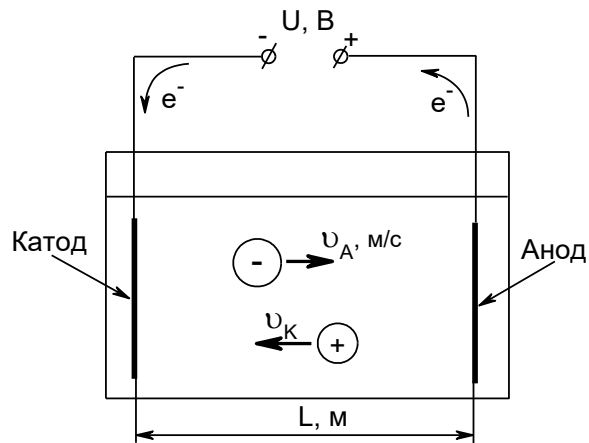
Провідники з електронною провідністю називають **провідниками першого роду.**

Електронно-діркова та діркова провідності властиві **напівпровідникам.** Чисті напівпровідники починають проводити струм під дією зовнішніх факторів: нагріванні, світловому або радіаційному опроміненні. Для надання певного типу провідності у кристал чистого напівпровідника вводять невелику кількість домішок, після чого у даному кристалі буде або надлишок електронів, або їх нестача. У першому випадку електрони стають переносниками заряду, у другому ці роль відіграють валентні місця – «дірки». В залежності від способу переносу заряду напівпровідники розподіляють на групи: з електронно-дірковою провідністю і з дірковою провідністю. Для напівпровідників збільшення температури приводить до зростання їх провідності.

Іонну провідність мають розчини та розплави електролітів. Електричний струм переноситься зарядженими часточками – іонами. Під дією електричного поля катіони та аніони починають рухатись направлено і впорядковано. Для створення електричного поля у розчин або розплав електроліту необхідно помістити два провідника (зазвичай провідники першого роду) – два **електрода.** На поверхні електродів відбувається передача електронів у зовнішнє коло або їх отримання із зовнішнього кола. На електродах (на межі розділу двох фаз) відбувається перенесення заряду, тобто перебігають електрохімічні реакції, іншими словами, саме тут локалізовано взаємне перетворення хімічної та електричної форм енергії (**електроліз або гальванічний елемент**).

Системи, в яких перенесення електрики здійснюється іонами, називають **провідниками другого роду.** Для провідників другого роду збільшення температури приводить до зростання електропровідності.

Здатність провідника другого роду проводити електричний струм залежить від: **швидкості руху іонів; концентрації та їхнього заряду.**



Швидкість руху іона залежить від багатьох факторів: в'язкості середовища, розміру іона з його сольватною оболонкою, заряду, напруженості електричного поля.

Швидкістю руху іона (v , м/с) називається швидкість його переміщення у напрямку одного з електродів (міграція).

Абсолютною швидкістю руху іона (u) називають швидкість його міграції при напруженості електричного поля 1 В/м:

$$u = \frac{\vartheta}{H}, \quad [u] = \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}},$$

де $H = \frac{U}{L}$ – напруженість електричного поля, В/м.

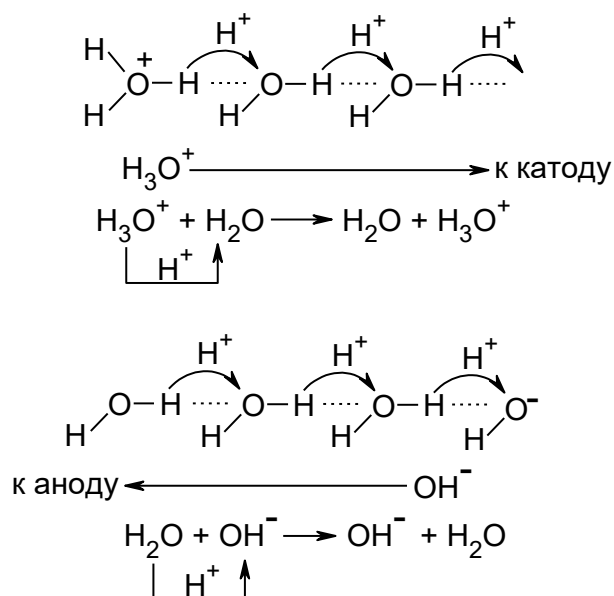
іон	$u \cdot 10^8, \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$
H_3O^+	36,3
OH^-	20,5
K^+	7,62
Na^+	5,20
Li^+	4,01

Як впливає з таблиці, у ряді $\text{Li}^+ \text{Na}^+ \text{K}^+$ збільшується абсолютна швидкість руху іона. В даному ряді зростає іонний радіус, проте, радіус іона з сольватною оболонкою зменшується, що сприяє зростанню швидкості руху в середовищі:

Іон	Радіус іона, нм	Радіус гідратованого іона, нм
Li^+	6,0	23,7
Na^+	9,7	18,3
Mg^{2+}	6,5	34,6

Іони H_3O^+ і OH^- мають **аномальні абсолютні швидкості руху**, незважаючи на те, що їх іонні радіуси разом із сольватною оболонкою відповідні до радіусів інших іонів. Така аномальна поведінка пов'язана з

особливим механізмом перенесення заряду у водних розчинах – естафетним механізмом:



У розчині (розплаві) електроліту електричний струм переноситься як катіонами, так і аніонами. Загальна кількість електрики, що переноситься за проміжок часу, дорівнює сумі кількостей електрики, що переносять катіони та аніони:

$$q = \sum q_i .$$

Кожний вид іонів вносить свій внесок у перенесення електрики. Цей внесок виражають у вигляді **чисел переносу** (3.15).

Для бінарного електроліту (1-1):

$$t_+ = \frac{dq_+}{dq_+ + dq_-} = \frac{q_+}{q_+ + q_-} ;$$

$$t_- = \frac{dq_-}{dq_+ + dq_-} = \frac{q_-}{q_+ + q_-} ; \quad (3.15)$$

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} ; t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} ;$$

$$t_+ + t_- = 1 ; \sum t_i = 1 .$$

Числа переносу показують долю електрики, яку переносить даний вид іонів.

3.10. Питома електропровідність.

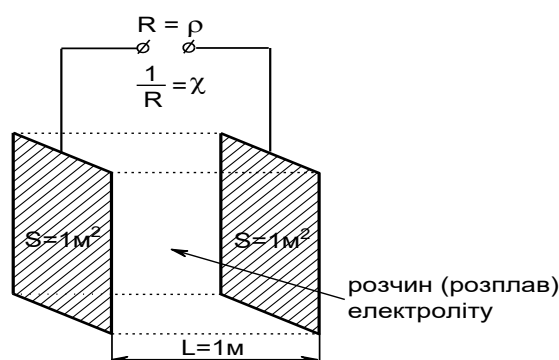
Опір провідника довжиною L , м та поперечним перерізом S , m^2 дорівнює:

$$R = \chi \frac{L}{S}$$

де χ – питома електропровідність, $Om \cdot m$.

Величина, зворотна опору ($1/R$) називається електропровідністю або провідністю (Om^{-1} або Cm – сименс).

Величина, зворотна питомому опору $1/\rho = \chi$, називається **питомою електропровідністю**.



Питома електропровідність (χ) – це провідність шару розчину (розплаву) електроліту, що знаходиться між пласкопаралельними електродами площею $1 m^2$, які знаходяться на відстані $1 m$.

Розмірність питомої електропровідності: $[\chi] = Om^{-1} \cdot m^{-1} = Cm \cdot m^{-1}$

З порівняльної таблиці значень питомих електропровідностей (табл.3.2) для провідників та діелектриків видно, що електропровідність провідників 2-го роду суттєво нижче за електропровідність металів. Питомі електропровідності алюмінію та 1,0 М розчину HCl відрізняються у 10^6 разів.

Таблиця 3.2. Значення питомих електропровідностей провідників 1-го роду (металів), провідників 2-го роду (електролітів) та діелектриків.

Провідник 1-го роді		Провідник 2-го роду		Діелектрик	
T=298 K	$\chi, Om^{-1} \cdot m^{-1}$	T=298 K	$\chi, Om^{-1} \cdot m^{-1}$	T=298 K	$\chi, Om^{-1} \cdot m^{-1}$
Ag	$6,25 \cdot 10^7$	0,1 М HCl	3,85	Скло Парафін Поліетилен	$10^{-8} - 10^{-17}$
Cu	$5,88 \cdot 10^7$	1,0 М HCl	33,22		
Al	$3,6 \cdot 10^7$	0,1 М NaOH	2,0		
Fe	$1 \cdot 10^7$	1,0 М NaOH	17,33		
Pt	$9,35 \cdot 10^6$	0,1 М KCl	1,288		
Pb	$4,8 \cdot 10^6$	1,0 М KCl	11,18		
		C ₂ H ₅ OH (100%)	$1,3 \cdot 10^{-7}$		
		C ₂ H ₅ OH (95%)	$3,3 \cdot 10^{-4}$		
		H ₂ O	$< 5 \cdot 10^{-6}$		

Питома електропровідність розчину електроліту залежить переважно від:

1. Концентрації іонів;
2. Швидкості руху іонів;
3. Заряду іонів;
4. Температури.

Питома електропровідність бінарного електроліту пропорційна концентраціям іонів та їх абсолютним швидкостям руху:

$$\chi = F(C_+u_+ + C_-u_-).$$

Для одно-одновалентного електроліту (1-1) у загальному випадку, і для слабких електролітів, попередній вираз слід записати у вигляді:

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot F(u_+ + u_-)$$

де α – ступінь дисоціації, C – концентрація розчину електроліту.

З ростом температури, на відміну від провідників 1-го роду, питома електропровідність розчинів електролітів зростає. Підвищення температури на 10К призводить до зростання питомої електропровідності на 20-25%. Це пов'язано зі зменшенням в'язкості, зменшенням ступеня гідратації іонів, підвищенням ступеня дисоціації.

В області низьких концентрацій питома електропровідність з ростом концентрації збільшується (тому що зі збільшенням концентрації зростає концентрація переносників заряду), досягає максимального значення, а потім зменшується (Рис. 3.3). У розчинах сильних електролітів це зменшення пояснюється уповільненням руху іонів з причини релаксаційного ефекту та ефекту електрофоретичного гальмування, а у розчинах слабких електролітів – зниженням ступеня дисоціації.

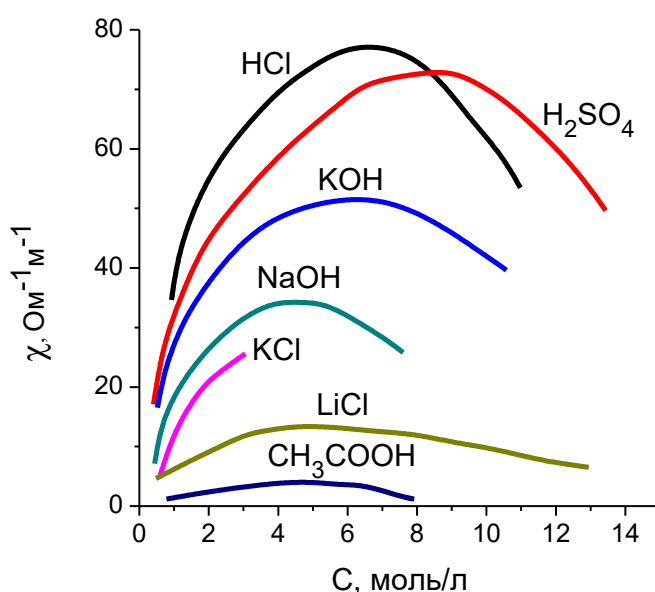


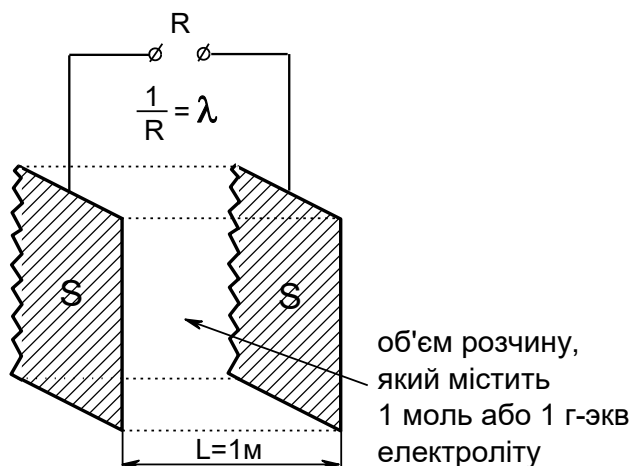
Рис. 3.3. Залежність питомої електропровідності електролітів від концентрації.

Електрофоретичний ефект гальмування обумовлений тим, що при накладенні електричного поля іон починає рухатись в одну сторону, а його іонна атмосфера – в іншу. Рух різнойменно заряджених іонів у протилежні напрямки створює додаткове гальмування руху іона, що розглядається. Зі збільшенням концентрації електроліту щільність іонної атмосфери зростає, отже, збільшується гальмуючий електрофоретичний ефект.

Релаксаційний ефект пов'язаний з існуванням іонної атмосфери та її впливом на рух іонів. При переміщенні під дією зовнішнього електричного поля центральний іон виходить з центру іонної атмосфери, яка знову відтворюється в новому положенні іона. Утворення і руйнація іонної атмосфери протікає з великою, але кінцевою швидкістю, характеристикою якої є час релаксації. Час релаксації залежить від іонної сили розчину, його в'язкості та діелектричної проникності.

3.11. Молярна (еквівалентна) електропровідність

Молярною (еквівалентною) електропровідністю називається електрична провідність об'єму електроліту, що містить 1 моль (1 г-екв) речовини і знаходиться між паралельними електродами з площею в 1 м^2 , які знаходяться на відстані 1 м.



Розмірність в системі СІ: $[\lambda] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

Поняття «молярна електропровідність» ввів у 1887 р. російський фізик Е. Х. Ленц.

Молярна електропровідність пов'язана з питомою електропровідністю співвідношенням:

$$\lambda = \frac{\chi}{C \cdot 1000}$$

де C – молярна концентрація розчину електроліту в моль/л.

Величина, зворотна концентрації, називається **розведенням** (V), що відповідає об'єму розчину, в якому знаходиться 1 моль речовини.

$$V = \frac{1}{C}.$$

Молярна електропровідність збільшується при розведенні розчину (табл.3.3) і прагне до граничного значення, яке називається молярною (еквівалентною) електропровідністю при нескінченному розведенні: $\lambda^0 = \lim_{C \rightarrow 0} \lambda$.

Таблиця 3.3. Залежність молярної (еквівалентної) електропровідності електролітів від концентрації.

C, моль/л	$\lambda \cdot 10^4, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^2 \cdot \text{ моль}^{-1}$				
	HCl	KOH	NaCl	CH ₃ COOH	NH ₄ OH
1	300,5	74,2	184	1,3	0,9
0,1	350,1	91,8	213	4,6	3,3
0,01	369,3	101,7	228	14,3	9,6
$1 \cdot 10^{-3}$	377,1	106,3	234	41,0	28,0
$1 \cdot 10^{-4}$	377,5	106,9	235	107,0	66,0

Для сильних електролітів, дисоційованих у водних розчинах націло, можна було б очікувати, що λ буде величиною постійною за будь-яких концентрацій. Проте досліди показують, що і для них величина λ залежить від концентрації розчину, що обумовлено залежністю абсолютних швидкостей руху іонів від концентрації розчинів.

Для слабких електролітів залежність молярної електропровідності від концентрації більш вагома порівняно з сильними електролітами. Це пов'язано з істотним збільшенням ступеня дисоціації при розведенні, і, як наслідок, зростанням концентрації носіїв заряду. У розчинах слабких електролітів, де іон-іонні взаємодії призводять до утворення нейтральних молекул навіть при дуже низьких концентраціях іонів, вихід λ на межу експериментально спостерігати не доводиться.

Досліджуючи електропровідність кислот при різних розведеннях, Арреніус ще у 1884-1886 роках встановив, що електропровідність кислот зростає з розведенням – асимптотично наближається до деякої граничної величини. Він знайшов, що для розчинів слабких кислот (янтарної та ін.) і основ зростання молекулярної електропровідності з розведенням більш помітне порівняно з сильними кислотами, наприклад, сірчаної та ін.

Розведення, при якому досягається максимальне значення молярної електропровідності, умовно називається нескінченним.

Як впливає з Рис. 3.4 (а,б), молярна електропровідність при нескінченному розведенні для оцтової кислоти стає близькою до електропровідності розчину сильної соляної кислоти.

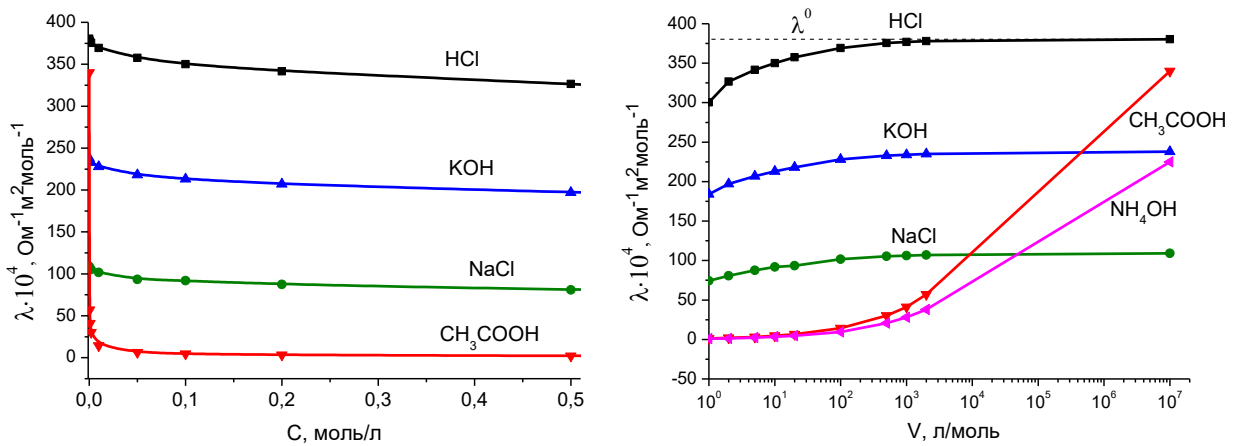


Рис. 3.4. Залежність молярної електропровідності сильних і слабких електролітів від концентрації (а) і розведення (б).

Для розбавлених розчинів сильних електролітів залежність λ від C задовільно описується емпіричним рівнянням Ф. Кольрауша (1900) (3.16):

$$\lambda = \lambda^0 - a\sqrt{C}. \quad (3.16)$$

В координатах $\lambda - \sqrt{C}$ цьому рівнянню відповідає пряма лінія. Можна виміряти електропровідність розчину при різних концентраціях, потім побудувати графік і шляхом графічної екстраполяції визначити величину λ^0 .

На Рис. 3.5 представлена експериментальна залежність еквівалентної електропровідності електролітів від квадратного кореня їх концентрації. Як слідує з рисунку, для слабких електролітів дана залежність не є лінійною.

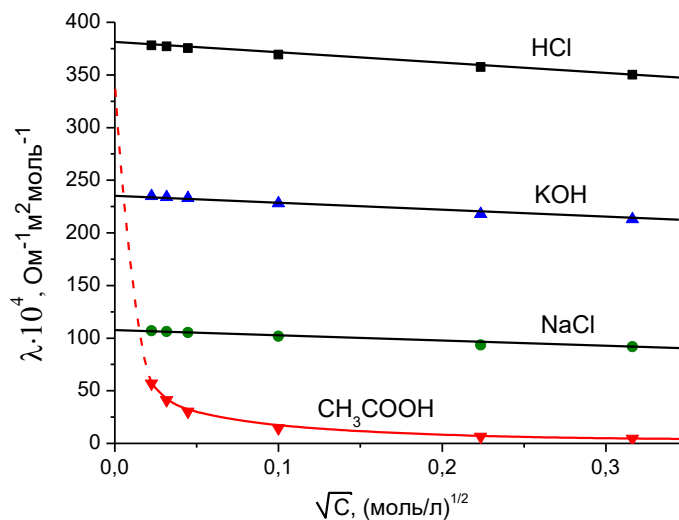


Рис. 3.5. Експериментальна залежність еквівалентної електропровідності електролітів від квадратного кореня їх концентрації

Своєрідна поведінка слабких електролітів не дозволяє визначити для них λ^0 шляхом екстраполяції дослідних даних для еквівалентної електропровідності. Найчастіше величину λ^0 для слабого електроліту визначають із рухливостей іонів за законом Кольрауша (3.17).

Закон Кольрауша: мольна електропровідність розчину електроліту при нескінченному розведенні дорівнює сумі рухливостей іонів:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (3.17)$$

де λ_+^0 і λ_-^0 – еквівалентні електропровідності катіона та аніона електроліту при нескінченному розведенні (рухливості іонів).

$\lambda_+^0 = F \cdot u_+$ – гранична рухливість катіона, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;

$\lambda_-^0 = F \cdot u_-$ – гранична рухливість аніона, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;

F – константа Фарадея 96487 (Кл/моль);

u_+ і u_- – абсолютні швидкості руху катіона та аніона, $\text{В}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Для випадку, коли ступінь дисоціації менший за одиницю ($\alpha < 1$), молярна електропровідність буде дорівнювати:

$$\lambda = \alpha(\lambda_+^0 + \lambda_-^0)$$

Знаючи молярну електропровідність при даному та при нескінченному розведеннях, можна розрахувати ступінь дисоціації за формулою Арреніуса (3.18)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_+^0 + \lambda_-^0} \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}. \quad (3.18)$$

Фізична суть закону Кольрауша полягає в тому, що в розчині електроліту катіони та аніони переносять електричний струм незалежно один від одного.

Для слабких електролітів величину λ^0 розраховують за значеннями λ^0 для сильних електролітів, що містять відповідні іони:

$$\lambda^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \lambda^0(\text{CH}_3\text{COONa}) + \lambda^0(\text{HCl}) - \lambda^0(\text{NaCl}).$$

Електропровідність розчину залежить від абсолютних швидкостей руху іонів u_+ і u_- :

$$\lambda = \alpha F(u_+ + u_-),$$

де α – ступінь дисоціації електроліту; u_+ і u_- – абсолютні швидкості руху катіона та аніона, $\text{В}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; F – константа Фарадея.

При $C \rightarrow 0$; $V \rightarrow \infty$; $\alpha \rightarrow 1$; $u_+ \rightarrow u_+^0$; $u_- \rightarrow u_-^0$; $\lambda \rightarrow \lambda^0$ звідси

$$\lambda^0 = F(u_+^0 + u_-^0).$$

Розділимо одне на друге два останніх рівняння і отримаємо:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha \frac{(u_+ + u_-)}{(u_+^0 + u_-^0)}.$$

Відношення $f_\lambda = \frac{(u_+ + u_-)}{(u_+^0 + u_-^0)}$ – називається коефіцієнтом електропровідності.

Можна записати:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha \cdot f_\lambda.$$

Для сильних електролітів $\alpha \rightarrow 1$:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = f_\lambda.$$

Для слабких електролітів $u_+ \rightarrow u_+^0$; $u_- \rightarrow u_-^0$; $f_\lambda \rightarrow 1$:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha.$$

4. РІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОДНІ ПРОЦЕСИ

4.1. Електрохімічний потенціал

Далі ми розглянемо процеси, які перебігають на межах поділу фаз і супроводжуються обміном заряджених часточок – електронів та іонів.

Перехід заряджених часточок на межі поділу фаз викликає просторове розділення заряду, виникнення **стрибка потенціалів**. Електричне поле, що виникає, впливає на хімічні процеси, які можуть перебігати на міжфазній межі, а хімічні процеси, у свою чергу, можуть змінити величину стрибка потенціалів.

Стрибки потенціалів можуть виникати на наступних межах: а) метал–вакуум б) метал–метал; в) метал–розчин.

Розглянемо особливості виникнення стрибків потенціалів на згаданих межах.

Метал–вакуум

При кімнатній температурі практично всі вільні електрони знаходяться всередині металу, їх утримує тяжіння позитивних іонів. При цьому окремі електрони з достатньо великою кінетичною енергією можуть вийти з металу в оточуючий вільний простір (у вакуум). При цьому вони здійснюють роботу проти сил тяжіння з боку надлишкового позитивного заряду, що виникає в металі після їх вильоту, і проти сил відштовхування від електронів, що вилетіли раніше. З ростом температури доля електронів, які мають достатню кінетичну енергію та залишають метал, збільшується. Поблизу поверхні виникає

«електронна хмара», яка разом з поверхневим шаром позитивних іонів утворює **подвійний електричний шар** товщиною 10^{-10} – 10^{-8} м. Поле цього шару перешкоджає виходу наступних електронів.

Робота, яку потрібно затратити для видалення електрона з металу у вакуум, називається *роботою виходу* $W_{\text{Вих}}$:

$$W_{\text{Вих}} = \chi \cdot e ,$$

де e – заряд електрона, χ – поверхневий потенціал.

Роботу виходу прийнято вимірювати в електрон-вольтах (eВ). 1eВ – робота переміщення електрона в електричному полі між точками з різницею потенціалів у 1В ($1\text{eВ}=1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж). Робота виходу електрона залежить від хімічної природи металу та чистоти його поверхні і не залежить від температури. Для чистих металів величина роботи має порядок декількох eВ.

Падіння потенціалу в зарядженому поверхневому шарі характеризується величиною *поверхневого потенціалу* χ . **Поверхневий потенціал** (χ) – це потенціал, який пов'язаний з роботою переносу елементарного уявного заряду з глибини фази в точку у вакуумі, розташовану в безпосередній близькості від поверхні фази (на відстані 10^{-10} – 10^{-9} м) без врахування взаємодії з самою фазою. Для розчинів величина χ обумовлена певною орієнтацією диполів, що знаходяться на поверхні розчинника, а на межі метал–вакуум поверхневий потенціал виникає тому, що електронний газ частково зсувається відносно іонів кристалічної ґратки металу і разом з їх позитивними зарядами також утворює дипольний шар.

Для того, щоб не було в подальшому плутанини введемо одразу поняття ще двох потенціалів, що виникають на межі поділу фаз:

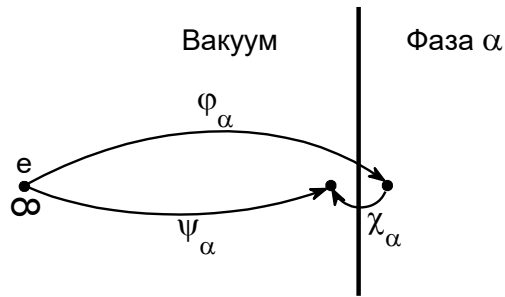
Зовнішній потенціал (ψ) – це потенціал, який визначається роботою переносу елементарного уявного заряду в вакуумі з нескінченності в точку, розташовану в безпосередній близькості від поверхні даної фази (на відстані 10^{-10} – 10^{-9} м);

Внутрішній потенціал (ϕ) – потенціал, який відповідає роботі переносу елементарного уявного заряду із нескінченності у вакуумі вглиб даної фази. Необхідно відмітити, що даний уявний заряд при цьому взаємодіє тільки з зовнішнім електричним полем (зарядом поверхні) і не взаємодіє з самою фазою.

Величини цих потенціалів знаходяться у наступному співвідношенні:

$$\phi^\alpha = \chi^\alpha + \psi^\alpha .$$

Якщо вільний електростатичний заряд фази α дорівнює нулю, то $\psi^\alpha=0$, і тоді $\phi^\alpha = \chi^\alpha$.

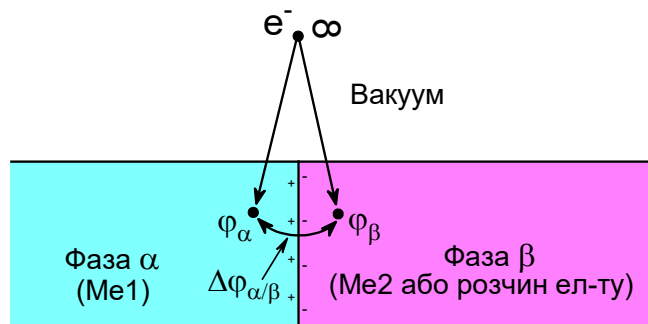


Метал–метал

Між двома ізолюваними шматками металу може встановлюватись довільна різниця потенціалів, її значення залежить від випадкового накоплення надлишкових зарядів на їх поверхні. Якщо привести метали у контакт, то заряди перерозподіляться і потенціали вирівнюються. У випадку однакових металів вирівнювання буде повним, а у випадку металів різної природи на межі встановиться певна різниця потенціалів, яка залежить від природи провідників. Поява потенціалу (Гальвані-потенціалу) виникає завдяки відмінності хімічних сил, що діють в поверхневому шарі на електрони з боку кожного з металів. Контактна різниця потенціалів залежить від співвідношення у здібності металів відокремлювати електрони і дорівнює різниці робіт виходу електрону.

Різниця потенціалів між двома точками, розташованими всередині двох фаз, називають гальвані-потенціалом. В даному випадку він дорівнює різниці внутрішніх потенціалів двох контактуючих металів:

$$\Delta\varphi_{Me1/Me2} = \varphi_{Me1} - \varphi_{Me2}.$$



Метал–розчин електроліту

В загальному виді енергетичний стан реальної зарядженої часточки всередині фази характеризується **електрохімічним потенціалом**. Електрохімічний потенціал характеризує енергетичний стан зарядженої часточки, при якому враховується як електрична, так і хімічна робота переносу:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \varphi_i,$$

де $\bar{\mu}_i$ – електрохімічний потенціал i -ї зарядженої часточки у фазі; μ_i – хімічний потенціал; z_i – заряд часточки; φ_i – внутрішній потенціал часточки; F – константа Фарадея ($F = 96487$ Кл/моль).

При розгляданні явищ на межі поділу фаз необхідно вказувати, до якої фази відносяться зазначені величини:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i \cdot F \cdot \varphi^\alpha .$$

Розглянемо умови електрохімічної рівноваги при переносі зарядженої часточки через межу поділу фаз (4.1):

$$dG = -SdT + VdP + \sum \varphi_i dq_i + \sum \mu_i dn_i , \quad (4.1)$$

де q_i – заряд, а $dq_i = z_i F dn_i$, тому

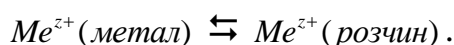
$$dG = -SdT + VdP + \sum \varphi_i z_i F dn_i + \sum \mu_i dn_i . \quad (4.2)$$

При $P, T = \text{const}$ $dG = 0 \Rightarrow \sum (\varphi_i z_i F + \mu_i) dn_i = 0$ або $\bar{\mu}_i = 0$. Таким чином, рівновага заряджених часточок у двофазній системі характеризується рівністю їх електрохімічних потенціалів.

Причини виникнення стрибка потенціалу на межі фаз можуть бути наступними:

- Обмін зарядженими часточками;
- Вибіркова адсорбція;
- Адсорбція полярних молекул;
- Наявність зовнішнього джерела струму (випадок ідеально поляризованих електродів).

Розглянемо межу поділу метал–розчин, що містить іони даного металу. Іони металу в металі і розчині мають різний електрохімічний потенціал, тому при зануренні металу у розчин почнеться перехід іонів з металу у розчин (або навпаки) до моменту, коли на межі поділу фаз встановиться рівновага:



Умовою рівноваги буде:

$$\bar{\mu}_{Me^{z+}(Me)} = \bar{\mu}_{Me^{z+}(P-H)} , \text{ або:}$$

$$\mu_{Me^{z+}(Me)} + z_+ F \varphi_{(Me)} = \mu_{Me^{z+}(P-H)} + z_+ F \varphi_{(P-H)} .$$

Виразимо і запишемо гальвані-потенціал на межі метал-розчин:

$$\Delta \varphi_{Me/P-H} = \varphi_{(Me)} - \varphi_{(P-H)} = \frac{\mu_{Me^{z+}(P-H)} - \mu_{Me^{z+}(Me)}}{z_+ F} .$$

Оскільки хімічні потенціали визначаються активностями іонів:

$$\mu_{Me^{z+}(Me)} = \mu_{Me^{z+}(Me)}^0 + RT \ln a_{Me^{z+}(Me)} \quad \text{і} \quad \mu_{Me^{z+}(P-H)} = \mu_{Me^{z+}(P-H)}^0 + RT \ln a_{Me^{z+}(P-H)} \quad (4.3)$$

$$\Delta\varphi_{Me/P-H} = \mu_{Me^{z+}(P-H)}^0 - \mu_{Me^{z+}(Me)}^0 + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{Me^{z+}(P-H)}}{a_{Me^{z+}(Me)}} \quad \text{або}$$

$$\Delta\varphi_{Me/P-H} = const + \frac{RT}{z_+ F} \ln \frac{a_{Me^{z+}(P-H)}}{a_{Me^{z+}(Me)}}. \quad (4.4)$$

Отримане співвідношення носить назву **рівняння Нернста**.

Вважається, що активність іонів металу в металі дорівнює одиниці ($a_{Me^{z+}(Me)} = 1$), тоді рівняння Нернста приймає наступний вигляд:

$$\Delta\varphi_{Me/P-H} = const + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{Me^{z+}(P-H)} \quad (4.5)$$

Таким чином, величина Гальвані-потенціалу залежить від температури і активності іонів металу в розчині ($a_{Me^{z+}(P-H)} \uparrow \Rightarrow \Delta\varphi_{Me/P-H} \uparrow$).

Експериментальному визначенню доступна робота переносу тільки реальної часточки (електрона, іона і т. ін.). Тому **експериментально вимірюється або електрохімічний потенціал, або різниця електрохімічних потенціалів, що відносяться, наприклад, до фаз α і β :**

$$\bar{\mu}_i^\alpha - \bar{\mu}_i^\beta = (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) + z_i \cdot F \cdot (\varphi^\alpha - \varphi^\beta).$$

Із даного співвідношення випливає, що електричну різницю потенціалів можна виміряти лише між точками, які знаходяться в однакових за хімічним станом фазах. Справді, у цих умовах:

$$(\mu_i^\alpha - \mu_i^\alpha) = 0, \text{ і, отже, } \varphi^\alpha - \varphi^\beta = \frac{\bar{\mu}_i^\alpha - \bar{\mu}_i^\beta}{z_i \cdot F}.$$

Таким чином вимірюється, наприклад, різниця потенціалів між двома різними шматками одного й того ж металу або між різними точками у вакуумі. Якщо ж точки розташовані у різних за хімічним станом фазах, то електричну різницю потенціалів між ними виміряти неможливо. Наприклад, не можна виміряти різницю внутрішніх потенціалів на межі двох фаз, тобто Гальвані-потенціал. Проте, Гальвані-потенціал може бути оцінений на підставі будь-яких теоретичних моделей.

4.2. Електрохімічні кола

Як відзначалось вище, Гальвані-потенціал можна виміряти тільки між точками, що знаходяться в одній фазі.

Якщо розглянути ланцюжок з декількох послідовно з'єднаних меж (границь) поділу фаз, то виникаючі на межах поділу фаз Гальвані-потенціали послідовно підсумовуються. Якщо така сума не дорівнює нулю, то на кінцях кола виникає електроорушійна сила (ЕРС), яка здібна виконувати роботу з

перенесення заряду (електрона) через зовнішнє коло (зазвичай провідник 1-го роду).

Для вимірювання ЕРС коло повинно починатися і закінчуватися одним і тим металом – таке гальванічне коло називається правильно розімкненим.

Слід відмітити, що на практиці питання вимірювання ЕРС на кінцях правильно розімкненого кола вирішується наявністю провідників з однакового металу (часто – мідь) всередині самого вимірювального пристрою.

При вимірюванні ЕРС неможна користуватись звичайним низькоомним вольтметром, оскільки його включення в коло руйнує рівновагу через протікання значного струму. Тому для вимірювання ЕРС використовують компенсаційний метод, при якому різниця потенціалів на кінцях кола компенсується вивіреною за еталоном різницею потенціалів від зовнішнього джерела струму.

Ще один метод визначення ЕРС заснований на використанні вольтметрів з дуже високим внутрішнім опором ($R > 10^9$ Ом). При включенні в електрохімічне коло такого вольтметра струм, що виникає у колі, виявляється занадто малим, щоб визвати суттєве відхилення від рівноваги.

Необхідно відмітити, що ЕРС завжди **позитивна** величина.

4.3. Рівноважний електродний потенціал. Причини виникнення ПЕШ

Електрод, занурений у розчин (розплав) електроліту, називається "напівелементом". Електрохімічне коло складається зазвичай з двох напівелементів.

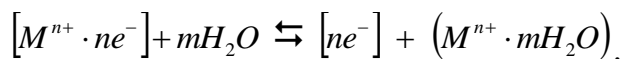
Рівноважний потенціал електрода напівелемента (неметала або металу) є різницею (стрибком) потенціалів на межі електрод-розчин.

На межі розчин-електрод виникає просторове розділення заряду – утворюється **подвійний електричний шар (ПЕШ)**.

ПЕШ утворюється за декількома механізмами:

1. Внаслідок поверхневої іонізації електрода;
2. Внаслідок специфічної адсорбції іонів на поверхні електрода;
3. Внаслідок адсорбції полярних молекул на поверхні.

Розглянемо найтипівіший випадок напівелемента, коли металева пластинка занурена у розчин, що містить катіони даного металу. При цьому на межі розділу метал-розчин встановлюється рівновага:

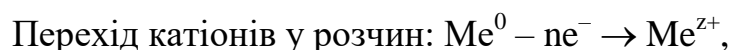


Метал

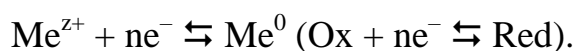
Метал

Розчин

При зануренні металу у розчин його іони (катіони), що знаходяться на поверхні та входять до кристалічної ґратки, сольватуються (гідратуються, якщо розчинник – вода). Їх зв'язок з іншими іонами кристалічної ґратки слабшає. Іони, кінетична енергія теплового руху яких достатньо велика, переходять у шар розчину, прилеглий до поверхні металу. Одночасно з розчину катіони, які також мають достатньо велику кінетичну енергію, переходять у метал. Якщо початкова швидкість переходу іонів у розчин більше за швидкість їх переходу з розчину на метал, то поверхня металу заряджається негативно через надлишкові електрони, що залишились у ньому, а розчин – позитивно за рахунок катіонів, що покинули метал. З плином часу обидві швидкості вирівнюються. Встановлюється рухлива рівновага, на межі метал–розчин утворюється подвійний електричний шар і виникає певний стрибок потенціалів.

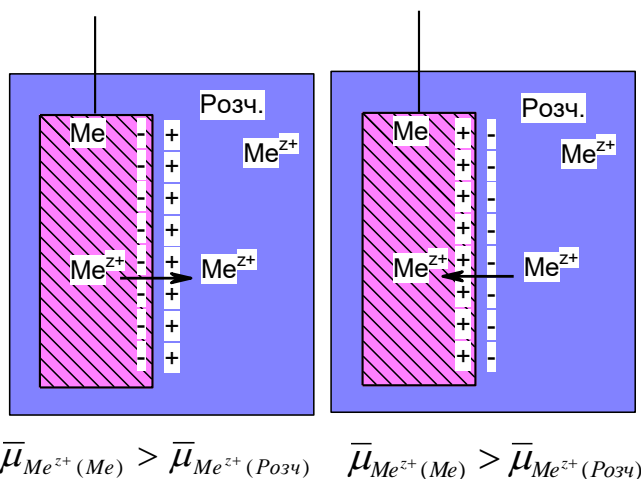


Цю рівновагу записують, у відповідності до правил IUPAC (ІЮПАК), в наступному вигляді:



Таким чином, в залежності від природи металу, активності катіонів і температури дана рівновага може бути зсунута в той або інший бік.

Для даного металу при даній температурі, змінюючи концентрацію катіона у розчині, можна зсунути рівновагу в той або інший бік, змінивши заряд поверхні металу.



Умовою рівноваги є рівність електрохімічних потенціалів катіона у металі та розчині: $\bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Me})} > \bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Розч})}$ $\bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Me})} < \bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Розч})}$

$$\bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Me})} = \bar{\mu}_{\text{Me}^{z+}(\text{Р-н})}.$$

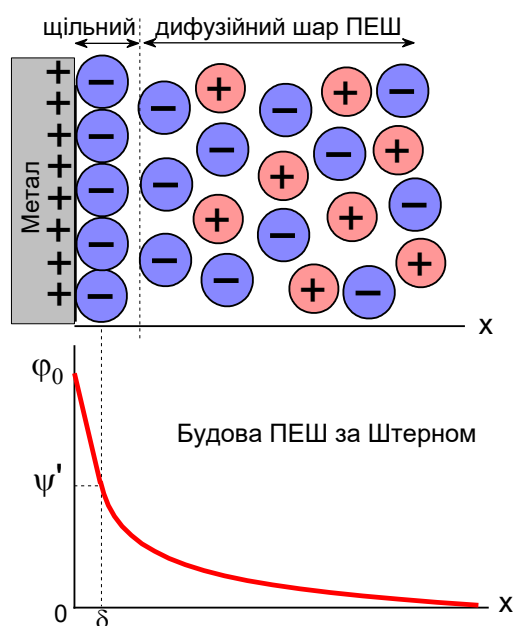
Різниця потенціалів на межі контакту металу з розчином у момент рівності швидкостей обміну зарядами між металом і розчином – рівноважний потенціал електрода. Він дорівнює **Гальвані-потенціалу** на межі метал–електроліт.

4.4. Будова ПЕШ

Таким чином, ПЕШ утворюється електричними зарядами, що знаходяться на металі, та іонами протилежного знаку (протиіонами), орієнтованими біля поверхні електрода. У формуванні ПЕШ (його іонної обкладки) приймають участь як електростатичні сили, під впливом яких протиіони підходять до поверхні електрода, так і сили молекулярного (теплого) руху, в результаті якого ПЕШ набуває розмитої дифузійної будови. Окрім того, у створенні ПЕШ на межі метал–розчин суттєве значення має ефект специфічної адсорбції ПАР, які можуть міститись в електроліті.

Першою теорією будови ПЕШ була теорія Гельмгольца: ПЕШ складається з двох плоских зарядів, розташованих на молекулярній відстані один від одного і взаємодіючих між собою тільки за рахунок електростатичних сил тяжіння. Структура подібна плоскому конденсатору, падіння потенціалу між шарами відбувається лінійно.

Модель Гуї-Чепмена припускала дифузійне розташування протиіонів, що знаходяться під дією сил, діючих у протилежних напрямках: електростатичних сил тяжіння до поверхні і сил теплового руху іонів, що приводять до дифузії та розмиванню зовнішнього шару. Теорія вводить поняття дифузійного шару, іони розглядаються як точкові заряди, що не мають власних розмірів.



За сучасними уявленнями (теорія Штерна) будова ПЕШ представляється наступним чином: іони, що входять у склад твердої фази, утворюють внутрішню обкладку подвійного шару; іони протилежного знаку, тобто протиіони, утворюють зовнішню обкладку, при цьому частина протиіонів знаходиться у безпосередньому контакті з іонами твердої фази, утворюючи щільний шар (шар Гельмгольца, адсорбційний шар), інша частина протиіонів складає дифузійний шар (шар Гуї). Дифузійний шар утворюється іонами, що знаходяться на відстанях від поверхні, які перевищують радіус сольватованого іону. Система в цілому завжди є **електронейтральною**, тобто число зарядів внутрішньої обкладки повинно бути рівним числу зарядів протиіонів (щільний шар + надлишок у дифузійному шарі).

Товщина щільної частини $\approx 10^{-8} \text{ см}$, дифузійної $10^{-7} \div 10^{-3} \text{ см}$.

Розподіл потенціалу в іонній обкладці ПЕШ представлений на рисунку зліва, величина потенціалу (ϕ_0) складається з лінійного падіння потенціалу в щільній частині ПЕШ товщиною δ та експоненціального падіння потенціалу в

дифузійній частині. Потенціал, що реалізується на відстані радіуса іона щільної частини (δ), часто називають "псі-прим потенціалом". Позначається ψ_1 або ψ' .

Зі збільшенням концентрації розчину, процеси, що сприяють формуванню дифузійної частини, слабшають, розміри її зменшуються, ПЕШ стискається, це призводить до зміни ψ_1 - потенціалу.

4.5. Стандартний електродний потенціал

Абсолютне значення рівноважного потенціалу електрода ϕ , рівного Гальвані-потенціалу $\Delta\phi_{L|Me}$, визначити неможливо. Експериментальному визначенню доступна тільки величина ЕРС електрохімічного кола, що складена з двох електродів. Замість абсолютного електродного потенціалу, рівного стрибку потенціалу на межі метал–розчин, зручно використовувати ЕРС елемента, що містить окрім даного металу і розчину ще й інший електрод, який у всіх випадках повинен бути одним і тим же.

ЕРС елемента називається різниця потенціалів на полюсах оберненого гальванічного елемента.

Якщо б існував електрод, абсолютний рівноважний потенціал якого дорівнював би нулю, то виміряна відносно нього величина ЕРС чисельно дорівнювалася б абсолютному потенціалу електрода, який вивчається. Проте такого електрода порівняння не існує. Окрім того, у виміряну величину ЕРС, у будь-якому випадку, входила б контактна різниця потенціалів $\Delta\phi_{M1|M2}$.

Для рішення цієї проблеми використовують в якості електроду порівняння стандартний водневий електрод (с.в.е.), потенціал якого був прийнятий рівним нулю $\phi(\text{с.в.е.}) = 0 \text{ В}$ (його принцип роботи і пристрій буде розглянутий нижче).

Необхідно відмітити, що при запису ЕРС електрохімічного кола через відносні потенціали напівелементів, які визначені відносно одного й того ж електрода порівняння, величина контактної різниці потенціалів $\Delta\phi_{M1|M2}$ взаємно скорочується.

Величина ЕРС, виражена через Гальвані-потенціали:

$$E = \Delta\phi_{L|M2} - \Delta\phi_{L|M1} + \Delta\phi_{M2|M1};$$

Величина ЕРС, виражена через відносні потенціали:

$$E = \phi_{M2}^{z+}|M2} - \phi_{M1}^{z+}|M1}.$$

Електродним потенціалом ϕ (відносним електродним потенціалом) називається величина, що дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електрода і стандартного водневого електрода порівняння.

Стандартним електродним потенціалом (ϕ^0) називається величина, що дорівнює ЕРС гальванічного елемента, складеного з даного електрода і стандартного водневого електрода порівняння. Стандартні потенціали визначають в умовах, коли термодинамічні активності всіх компонентів

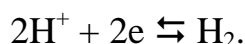
реакції, що визначає потенціал і перебігає на досліджуваному електроді, дорівнюють 1, а тиск газу (для газових електродів) дорівнює $P=101325$ Па (1 атм.), $T=298$ К.

Стандартний водневий електрод складається з платинованого (платинового електрода, покритого шляхом електролізу платиновою чорною) електрода, що занурений у розчин кислоти (зазвичай HCl з активністю іонів водню 1 моль/л) і омивається потоком H_2 під тиском 1 атм.

Водневий електрод можна представити електрохімічним колом:



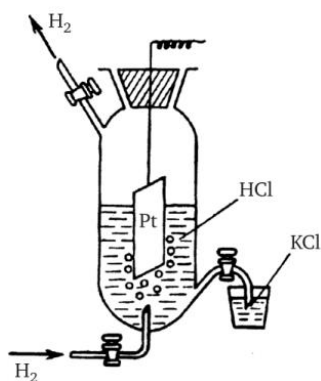
Платина виступає як колектор електронів. На її поверхні перебігає окисно-відновна напівреакція:



Для розрахунку електродних потенціалів використовують рівняння Нернста. В загальному вигляді для окисно-відновної напівреакції $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ рівняння Нернста має вигляд:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

(4.6)



де $F=96487$ Кл/моль константа Фарадея; $\varphi_{Ox/Red}^0$ – стандартний електродний потенціал; a_{Ox} і a_{Red} – активності окисненої і відновленої форм.

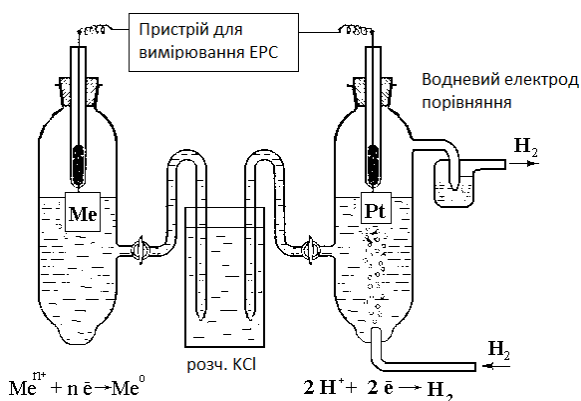
На рисунку 4.3 приведений зовнішній вигляд водневого електрода порівняння, який випускається серійно.

Рис. 4.3 Водневий електрод порівняння.

Рівняння Нернста для розрахунку потенціалу водневого електрода буде мати вигляд:

$$\varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}.$$

(4.7)



Електродний потенціал водневого електрода при активності іонів водню $a_{H^+} = 1$, тиску газоподібного водню $P_{H_2} = 1$ атм, температурі $T=298$ К дорівнює нулю: $\varphi_{H^+/H_2} = \varphi_{H^+/H_2}^0 = 0$ В.

Ліворуч наведена класична схема вимірювання потенціалу металічного електрода відносно водневого електрода

порівняння.

Якщо $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) > \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$, тоді $E = \varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) - \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$.

Так як $E > 0$ і $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$, то потенціал електрода буде позитивним і буде дорівнювати вимірюваній ЕРС: $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = E$.

Якщо $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) < \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$, тоді $E = \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$. У цьому випадку потенціал електрода буде мати негативний знак і буде дорівнювати вимірюваній ЕРС з негативним знаком: $\varphi(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = -E$.

4.6. Гальванічний елемент

Гальванічний елемент – електрохімічна система, в якій хімічна енергія окисно-відновної реакції безпосередньо перетворюється в електричну.

Умовою роботи подібного джерела струму є розділення спряженого окисно-відновного процесу на два просторово-розділених акта – окислення і відновлення часточок речовини. При цьому обидва електрода занурені у відповідні електроліти і замкнуті через зовнішнє коло. Робота, що отримується при ізотермічному проведенні даної хімічної реакції, є найбільшою у випадку, коли реакція проводиться в умовах, найближчих до оборотних.

Класичним гальванічним елементом є мідно-цинковий елемент Даніеля-Якобі. Він являє собою цинковий і мідний електрода, що занурені у розчини ZnSO_4 та CuSO_4 , які розділені пористою діафрагмою (Рис. 4.4).

Схема елемента Даніеля-Якобі:



Якщо зовнішнє коло незамкнуте (відсутній направлений рух електронів – відсутній струм), то на електродах встановлюється рівновага.

В силу різної природи цинку і міді, при зануренні цинкової пластинки у розчин ZnSO_4 іони цинку починають переходити у розчин до встановлення на межі розділу фаз рівноваги, яка визначається вирівнюванням електрохімічного потенціалу іонів Zn^{2+} у розчині та металі:

$$\bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}(\text{Me})} = \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}(\text{P-n})}.$$

Поверхня цинкової пластинки набуває негативного заряду. Виникає ПЕШ.

У випадку мідного електрода іони Cu^{2+} переходять з розчину в поверхневий шар металічної мідної пластинки. Поверхня заряджається позитивно – виникає ПЕШ. Перехід іонів відбувається до моменту встановлення рівноваги, умовою якого є вирівнювання електрохімічних потенціалів іонів Cu^{2+} :

$$\bar{\mu}_{\text{Cu}^{2+}(\text{Me})} = \bar{\mu}_{\text{Cu}^{2+}(\text{P-H})}$$

Якщо активності іонів будуть дорівнювати одиниці $a_{\text{Zn(II)}}=a_{\text{Cu(II)}}=1$, то при $T=298\text{K}$ відносно стандартного водневого електрода, потенціали електродів є стандартними потенціалами:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 > \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,337 \text{ В.}$$

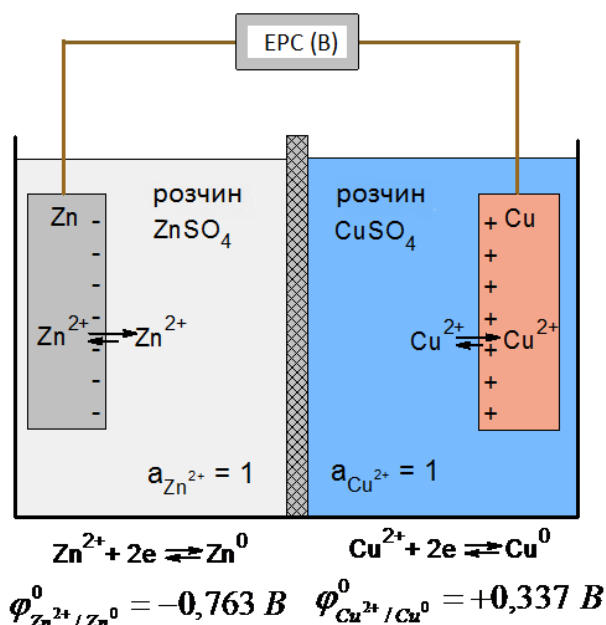


Рис. 4.4. Схема класичного мідно-цинкового гальванічного елемента Даніеля-Якобі.

У випадку довільних активностей іонів, потенціали можуть бути розраховані за рівнянням Нернста (4.8):

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad \text{і} \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}. \quad (4.8)$$

Різниця потенціалів електродів буде дорівнювати **ЕРС** гальванічного елемента:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0},$$

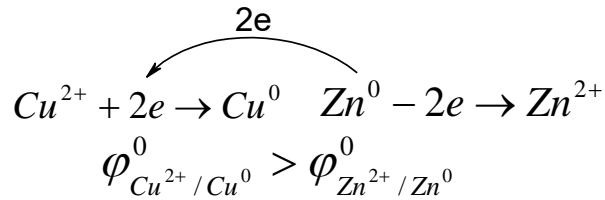
а різниця стандартних потенціалів електродів буде дорівнювати **стандартній ЕРС** гальванічного елемента

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0.$$

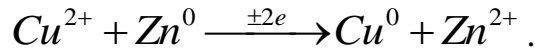
Таким чином, стандартна ЕРС елемента Даніеля-Якобі буде дорівнювати:

$$E^0 = 0,337\text{В} - (-0,763\text{В}) = 1,100 \text{ В.}$$

Якщо замкнути електроди через навантаження, то через зовнішнє коло почне протікати електричний струм. Система вийде зі стану рівноваги. Напівелемент з більш позитивним електродним потенціалом буде відбирати електрони у напівелемента з меншим потенціалом:

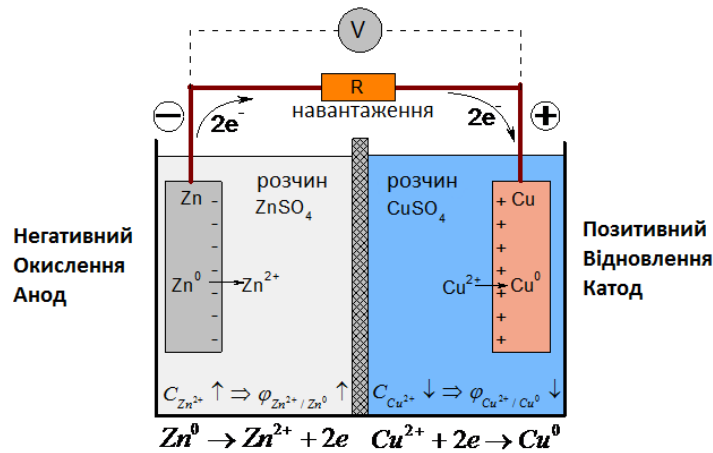


Сумарне рівняння окисно-відновної реакції (ОВР) буде мати наступний вигляд:

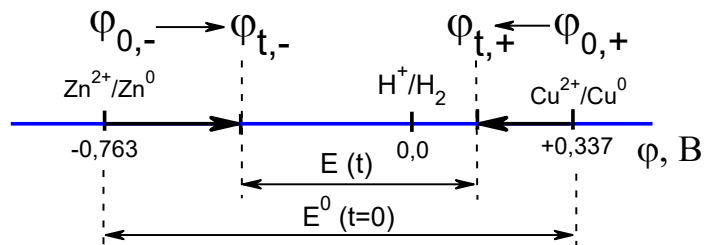


На цинковому електроді буде проходити окислення, його позначають негативним знаком, він називається **анодом**.

На мідному електроді буде проходити відновлення, його позначають позитивним знаком, він називається **катодом**.



В процесі роботи такого елемента цинковий електрод (анод) розчинятиметься, а на мідному буде осідати мідь. У свою чергу концентрація іонів цинку у розчині буде зростати, а іонів міді – зменшуватись. Якщо через деякі проміжки часу розривати коло і вимірювати ЕРС, то ЕРС буде зменшуватись. Отже, максимальну роботу від гальванічного елемента можна отримати у початковий момент часу ($t=0$):



Даний гальванічний елемент буде працювати до тих пір, поки або розчиниться увесь цинк, або відновляться всі іони міді з розчину. Впродовж роботи буде зменшуватись не тільки ЕРС, але й робоча напруга, яка завжди менше ЕРС. Чим більш нерівноважною буде робота гальванічного елемента (вище струм), тим менше буде напруга. Зменшення напруги пов'язано з поляризацією електродів (зсувом потенціалу) під дією струму.

4.7. Термодинаміка гальванічного елемента

Знак ЕРС гальванічних кіл: позитивний знак для ЕРС нормально працюючого елемента, тобто для того напрямку реакції, в якому вона перебігає довільно, і здатна здійснювати роботу. Такі напрями реакції супроводжуються зменшенням відповідного ізотермічного потенціалу.

ЕРС кола, записаного для зворотного напрямку цієї реакції, приписується негативний знак. Він показує, що елемент може працювати лише тоді, коли дана реакція здійснюється у протилежному напрямку, вказаному в запису кола. Перебіг реакції в напрямку, що вказаний в запису кола у цьому випадку не тільки не є джерелом роботи, але й потребує затрати енергії зовні, і може здійснюватись шляхом електролізу.

Розглянемо електрохімічний елемент, який працює термодинамічно зворотно при постійній температурі і тиску. Робота, що здійснюється в елементі за рахунок стехіометричного перебігу хімічної реакції

$$A = -\Delta G = nFE \quad (4.9)$$

де n – число електронів, що беруть участь в реакції, яка утворює струм;

E – електрорушійна сила, В;

F – число Фарадея, 96487 Кл/моль.

Якщо підставити величину стандартної ЕРС, то можна розрахувати стандартну зміну енергії Гіббса ОВР:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (4.10)$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad (4.12)$$

$$\Delta H = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) - E \right], \quad (4.13)$$

де $\frac{\partial E}{\partial T}$ – температурний коефіцієнт ЕРС, що визначається експериментально в залежності ЕРС гальванічного елемента від температури.

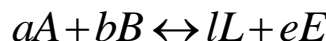
Якщо $\frac{\partial E}{\partial T} < 0$, то ЕРС елемента зменшується з температурою, $T\Delta S < 0$, робота менше теплового ефекту відповідного хімічного процесу, елемент працює з виділенням теплоти.

При $\frac{\partial E}{\partial T} > 0$, ЕРС елемента зростає з ростом температури, $T\Delta S > 0$, елемент працює з поглинанням теплоти.

Значення $\frac{dE}{dT}$ використовують для визначення:

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT} \quad (4.14)$$

Між ЕРС гальванічного елемента, константою рівноваги та активностями реагентів існує залежність. Так, при перебігу реакції



$$-\Delta G = RT \left[\ln K_a - \ln \left(\frac{a_L^l \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) \right],$$

У випадку, якщо активності всіх учасників реакції $a_i = 1$, маємо $nFE^0 = RT \ln K_a$, звідки:

$$\ln K_a = \frac{nF}{RT} E^0 \quad (4.15)$$

Оскільки максимальна корисна робота, що здійснюється елементом, $A_{Max} = nFE^0$, тоді, знаючи стандартну ЕРС елемента, можна розрахувати константу рівноваги хімічної реакції, що перебігає в елементі.

Стандартне значення ЕРС елемента Даніеля-Якобі $E^0 = 1,10 \text{ В}$, тоді

$$\ln K_a = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{nFE}{RT} = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 1,1}{8,31 \cdot 298} = 85,73.$$

$K_a = e^{85,73} \approx 1,7 \cdot 10^{37}$ – рівновага такої реакції зсунута в правий бік, цинк повністю може витіснити мідь з розчину її солі.

4.8. Класифікація електродів

Електроди 1-го роду

Електродом першого роду називають метал або неметал, занурений у розчин, що містить іони цього ж металу або неметалу.

Схема електрода: $Me|Me^{z+}$ або $Me^{z+}|Me$.

Реакція: $Me^{z+} + ze \rightleftharpoons Me^0$.

Потенціал електрода 1 роду визначають:

$$E_{Me^{z+}/Me} = E_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (4.16)$$

де $a_{Me^{z+}}$ – активність іонів металу у розчині

Приклад: мідний електрод: Cu^{2+} / Cu^0 ;

Напівреакція: $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu^0$;

$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0.337 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Cu^{2+}}$$

Як правило, електроди першого роду обернені за катіоном. Тобто їх потенціал є функцією активності катіона. Проте, існують електроди 1-го роду, що обернені за аніоном.

Приклад: селеновий електрод: Se^0/Se^{2-} .

Напівреакція: $Se^0 + 2e \rightleftharpoons Se^{2-}$

$$E_{Se/Se^{2-}} = -0.92 - \frac{RT}{2F} \ln a_{Se^{2-}}$$

Електроди 2-го роду

Електрод другого роду складається з металу, покритого шаром його малорозчинної сполуки (або оксиду) і зануреного у розчин розчиненої солі, що містить той же аніон (для оксиду – іони ОН), що і малорозчинна сполука.

Схема: $Me|MeA, A^{z-}$.

Реакція, що перебігає: $MeA + ze \rightleftharpoons Me + A^{z-}$.

Потенціал такого електрода можна розрахувати за рівнянням:

$$E_{Me/MeA,A^{z-}} = E_{Me/MeA,A^{z-}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} \quad (4.17)$$

Приклад: хлорсрібний (хлоридсрібний) електрод $Ag|AgCl, Cl^-$.

Реакція: $AgCl + e \rightleftharpoons Ag^0 + Cl^-$.

Потенціалвизначальна реакція: $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag^0$.

Запишемо рівняння Нернста:

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{1F} \ln a_{Ag^+}.$$

Як видно, потенціал електрода визначається концентрацією (активністю) іонів аргентуму в розчині, які присутні в результаті дисоціації малорозчинної солі $AgCl$:



Активність катіона визначається добутком розчинності даної солі:

$$ДР_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}.$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

Підставимо у рівняння Нернста:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{1F} \ln \frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}};$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{1F} \ln \text{ДР}_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{1F} \ln a_{\text{Cl}^-};$$

Так як $\text{ДР}_{\text{AgCl}} = \text{const}$, то $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{1F} \ln \text{ДР}_{\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^-}^0$.

Отримаємо рівняння Нернста для хлорсрібного електрода:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^-} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{1F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (4.18)$$

При 298 К: $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{Cl}^-} = 0.2224 \text{ В} - 0.0257 \ln a_{\text{Cl}^-}$.

Отже електроди 2 роду є оберненими відносно аніона.

Величина потенціалу залежить тільки від концентрації (активності) аніона, який не приймає участі в окисно-відновній напівреакції, отже, його концентрація залишається постійною при даній температурі. Ця властивість дозволяє використовувати його як електрод порівняння. На рис. 4.5 наведений зовнішній вигляд хлорсрібного електрода та показані хлорсрібний (а,б) і каломельний (в) електроди у перерізі.

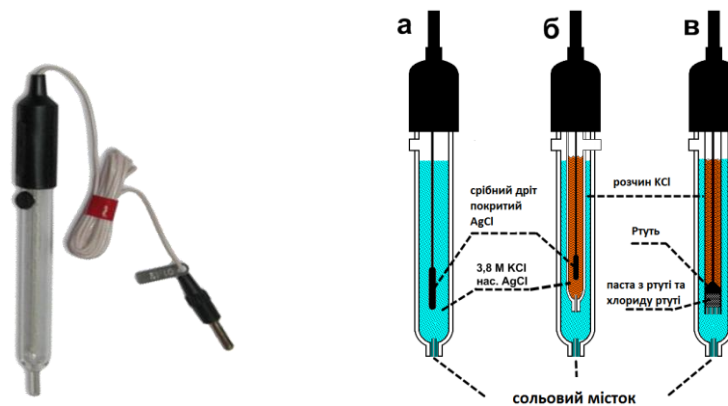
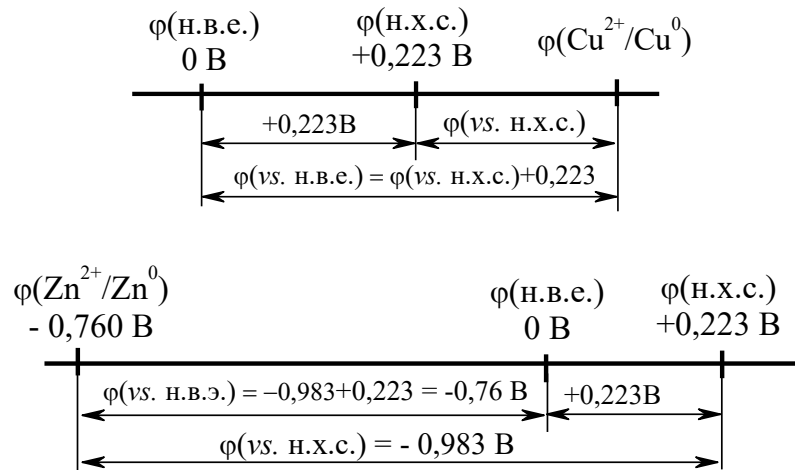


Рис. 4.5. Зовнішній вигляд хлорсрібного електрода; хлорсрібний (а,б) та каломельний (в) електроди у перерізі.

Перерахувати потенціали, які були виміряні відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння $\phi(\text{н.х.с.})$ у водневу шкалу $\phi(\text{н.в.е.})$, зручно за допомогою наступних схем:



Ще одним прикладом електрода 2-го роду є каломельний електрод.

Схема: $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-$.

Реакції: $1/2 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Hg}^+ + \text{Cl}^-$,

$\text{Hg}^+ + e \rightleftharpoons \text{Hg}^0$.

Рівняння Нернста:

$$E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} = E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{1F} \ln a_{\text{Cl}^-}. \quad (4.19)$$

Електродний потенціал при $T=298\text{K}$: $E_{\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} = 0.2678 - 0.0257 \ln a_{\text{Cl}^-}$.

Зазвичай використовують каломельні електроди з вмістом 0,1 М; 1М; насичений розчин KCl; їх потенціали при $T=298\text{K}$ відповідно дорівнюють: 0,3337; 0,2801; 0,2412 В.

Окисно-відновні електроди

Окисно-відновні електроди являють собою систему, що складається з індиферентного металу (платини), зануреного у розчин, що містить окислену і відновлену форму речовини.

Окисно-відновний електрод: $\text{Pt} \mid \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$.

Напівреакція: $\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$.

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}} = \varphi_{\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}. \quad (4.20)$$

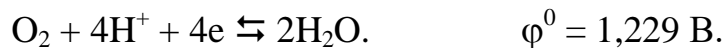
Газові електроди

Серед окисно-відновних електродів виділяють **газові електроди**. Наприклад, водневий, кисневий, хлорний електроди. На поверхні інертного металу перебігають окисно-відновні реакції за участю газів.

Водневий електрод ми розглянули вище.

Розглянемо кисневий електрод. Він являє собою платинову пластинку, покриту платиновою черню, занурену у розчин, що містить потенціалвизначальні іони та омивану киснем з тиском P_{O_2} .

В кислому середовищі перебігає реакція:



Запишемо рівняння Нернста:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2} \cdot a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2}; \quad (4.21)$$

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 - \frac{RT}{4F} \ln a_{H_2O}^2 + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} + \frac{RT}{4F} \ln a_{H^+}^4;$$

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{H_2O} + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}.$$

Виразимо активність H^+ через рН: $pH = -\lg a_{H^+}$. З урахуванням $\ln(x) = 2,303 \lg(x)$ при $T = 298 \text{ К}$, отримаємо:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{H_2O} + \frac{0,059}{4} \lg P_{O_2} - 0,059 pH. \quad (4.22)$$

Внесемо активність води, яка є константою в $\varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 = \varphi_{O_2, H^+ / H_2O}^0 - \frac{0,059}{2} \lg a_{H_2O} = 1,229 \text{ В}$. Отримаємо рівняння електродного потенціалу для кисневого електрода:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = 1,229 \text{ В} + 0,01475 \lg P_{O_2} - 0,059 pH.$$

При $P(O_2) = 1 \text{ атм}$:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = 1,229 \text{ В} - 0,059 pH. \quad (4.23)$$

У лужному середовищі перебігає реакція:



$$\varphi_{O_2 / OH^-} = \varphi_{O_2 / OH^-}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2} \cdot a_{H_2O}^2}{a_{OH^-}^4}; \quad (4.24)$$

$$\varphi_{O_2 / OH^-} = \varphi_{O_2 / OH^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{H_2O} + \frac{0,059}{4} \lg P_{O_2} - 0,059 \lg a_{OH^-}.$$

З урахуванням того, що $\varphi_{O_2/OH^-}^0 = \varphi_{O_2/OH^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{H_2O} = 0,401 \text{ В}$ отримаємо:

$$\varphi_{O_2/OH^-} = 0,401 \text{ В} + 0,01475 \lg P_{O_2} - 0,059 \lg a_{OH^-} . \quad (4.25)$$

З урахуванням того, що $-\lg a_{OH^-} = 14 - pH$ будемо мати вираз, який ми отримали вище:

$$\varphi_{O_2, H^+ / H_2O} = 1,229 \text{ В} - 0,059 pH .$$

Таким чином, потенціал кисневого електрода залежить від pH:

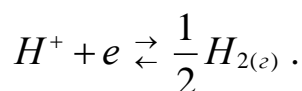
0	7	14	pH
1,229	0,816	0,401	φ, В

4.9. Методи визначення pH

Кислотність розчину (pH) можна визначити електрохімічними методами. Потенціометричний метод визначення pH розчину ґрунтований на визначенні електродних потенціалів вимірюванням ЕРС різних електрохімічних кіл. При цьому використовують різні електроди.

Визначення pH за допомогою водневого електрода.

Даний електрод являє собою пластинку з платинованої платини, занурену в досліджуваній розчин і омивану струменем водню. На електроді здійснюється рівновага:



Складають елемент з цього електрода та будь-якого стандартного електрода з постійним значенням потенціалу, наприклад, каломельного:



ЕРС такого кола:

$$E = E_{\text{калом.}} - E_{H^+/H_2} ,$$

де $E_{\text{калом}}$ – потенціал каломельного електрода.

Потенціал водневого електрода визначається при тиску газоподібного водню 0,1013 МПа (1 атм):

$$E_{H^+/H_2} = -\frac{RT}{F} \cdot 2,3pH . \quad (4.26)$$

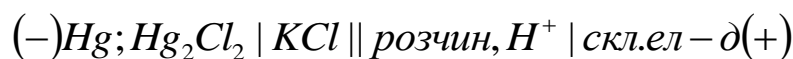
Остаточно, рН розчину розраховують за формулою: $pH = \frac{F}{2,3RT} (E - E_{\text{калом}})$.

Визначення рН за допомогою скляного електрода.

Скляний електрод являє собою посудину з тонкого скла з підвищеною провідністю, заповнену розчином, в який занурений електрод першого або другого роду. Потенціал скляного електрода змінюється в залежності від активності H^+ у розчині

$$E_{\text{ст}} = E_{\text{ст}}^0 - \frac{RT}{F} \cdot 2,3pH. \quad (4.27)$$

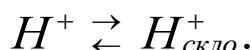
Складають коло зі скляного електрода і допоміжного, наприклад, каломельного:



ЕРС такого елемента: $E = E_{\text{скл}} - E_{\text{калом. ел-да}}$

$$pH = \frac{F}{2,3RT} (E_{\text{скл}}^0 - E_{\text{калом}} - E).$$

Скляний електрод вартий уваги тим, що в потенціалвизначаючій реакції електрони не беруть участі. Електродна реакція на скляному електроді є обміном H^+ між розчином і склом:

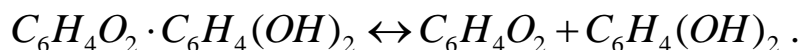


Константа обміну залежить від складу скла і температури, таким чином потенціал скляного електрода залежить від активності іонів водню та лужного металу. Обмеження: діапазон вимірювання рН 1-12.

Визначення рН за допомогою хінгідронного електрода.

Хінгідронним називається електрод з інертного металу (Pt), занурений в досліджуваний розчин, до якого додана невелика кількість хінгідрона – еквімолярної сполуки хінона та гідрохінона.

Хінгідрон слабо розчиняється у воді, і у водному розчині розпадається на складові частини: хінон та гідрохінон:



Хінгідронний електрод відноситься до окисно-відновних електродів.

Схема: $H^+, C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2 | Pt$

Перебігає електродна реакція $C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow C_6H_4(OH)_2$.

Потенціал хінгидронного електрода:

$$E_{ХГ} = E_{ХГ}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_X \cdot a_{H^+}^2}{a_G}, \quad (4.28)$$

де a_X, a_G – активності хінона та гідрохінона відповідно. Якщо $a_X \approx a_G \approx 1$, то:

$$E_{ХГ} = E_{ХГ}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} pH.$$

Для визначення рН збирають схему: електрод порівняння, хінгидронний електрод, потенціометр (високоомний вольтметр).

Переваги хінгидронного електрода: простота, малий час встановлення рівноваги у розчині, відсутність необхідності калібрування.

Недоліки – обмежена область вимірювання рН від 1 до 8, неможливість вимірювати рН у присутності окислювачів або відновників, тому що умова $a_X/a_G = 1$ не виконується через окислення (відновлення) компонентів.

4.10. Закони електролізу

Електроліз – виникнення хімічних перетворень в електрохімічній системі при пропусканні через неї електричного струму від зовнішнього джерела, тобто сукупність окисно-відновних процесів, що відбуваються біля катода і анода при проходженні постійного електричного струму через розчини або розплави електролітів.

Електроліз це нерівноважний процес.

Для кількісної оцінки електролізу використовують закони Фарадея.

Перший закон Фарадея: «маси речовин, що виділені на катоді або аноді (утворилися в катодному або анодному просторах), пропорційні кількості електрики, що пройшла через розчин або розплав»:

$$m = KQ = K \cdot I \cdot t, \quad (4.29)$$

де K – електрохімічний еквівалент – маса речовини, що прореагувала при перебігу одиниці кількості електрики, г/Кл або г/А·с; I – сила струму, А; t – час, сек.

Другий закон Фарадея: «рівні кількості електрики виділяють в процесі електролізу еквівалентні кількості різних речовин – учасників електродних реакцій, що пропорційні їх хімічним еквівалентам»:

$$m_1 : m_2 : m_3 = E_1 : E_2 : E_3 . \quad (4.30)$$

Число Фарадея (F) дорівнює добутку числа Авогадро (N_A) на заряд електрона (e): $F = 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.6002 \cdot 10^{-19} = 96486 \text{ Кл}$.

Рівняння, що об'єднує два закони:

$$m = \frac{E}{F} \cdot I \cdot t . \quad (4.31)$$

Електрохімічний еквівалент (K) дорівнює грам-еквіваленту речовини, розділеному на число Фарадея:

$$K = \frac{M}{n \cdot F} .$$

Приклад: $K_{Ag} = \frac{107.86}{96485} = 0.0011281 \text{ г/Кл}$; $K_{Zn} = \frac{65.38}{2 \cdot 96485} = 0.000328 \text{ г/Кл}$.

Процеси електролізу набули широкого і різнобічного застосування в промисловості, наукових дослідженнях, аналітичній практиці.

Електрохімічне виробництво хімічних продуктів складає велику галузь сучасної хімічної промисловості. Серед великотоннажних виробництв перше місце посідає електролітичне отримання хлору та лугів, ґрунтоване на електролізі водного розчину NaCl. Щорічне світове виробництво хлору складає більше 40 млн. тонн. У теперішній час використовують два методи – з ртутним катодом і з твердим катодом (діафрагмовий метод).

Електроліз води для отримання водню та кисню, а також важкої води базується на закономірностях катодного виділення водню $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ і анодного виділення кисню $H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e$.

5. ХІМІЧНА КІНЕТИКА. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Хімічна кінетика - це розділ фізичної хімії, який вивчає механізми і закономірності перебігу хімічних процесів у часі. Хімічна кінетика вивчає вплив різних чинників на швидкість хімічних процесів.

У хімічній кінетиці реакції поділяють на прості і складні.

Проста реакція - це реакція, що складається з одних і тих же елементарних стадій. *Складна реакція* - це реакція, яка складається з декількох різнотипних елементарних стадій.

Характерною особливістю складних хімічних реакцій є утворення на деяких стадіях частинок, які потім перетворюються в інших стадіях. Такі частинки називаються проміжними продуктами, а реакції утворення і зникнення цих частинок - проміжними реакціями. Проміжними частинками можуть бути нестійкі молекули і іони, вільні радикали, іон-радикали. Радикали - це частинки, що мають неспарені електрони.

Сукупність і послідовність елементарних стадій, з яких складається реакція, називається механізмом (схемою) хімічної реакції.

5.1. Швидкість хімічних реакцій в закритих системах

1. *Швидкість хімічної реакції* - це зміна концентрації реагуючих речовин за одиницю часу:

$$g_i = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad (5.1)$$

2. *Швидкість хімічної реакції по i-й речовині (реагенту) називається зміна його кількості (в моль) за одиницю часу в одиниці об'єму (V) реакційного простору:*

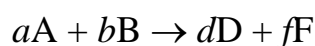
$$g_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \quad (5.2)$$

Якщо реакція гетерогенна і протікає на межі поділу фаз, то реакційним простором є поверхня (S):

$$g_i = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} \quad (5.3)$$

Швидкість хімічної реакції, як і швидкість взагалі, величина завжди позитивна.

Якщо хімічна реакція може бути описана одним рівнянням і перебігає в закритій системі, то зміни кількостей кожного з реагентів не є незалежним, а пов'язані між собою стехіометричними співвідношеннями.



Для врахування стехіометрії хімічної реакції в вирази для розрахунку швидкості по кожному реагенту вводиться множник зворотний стехіометричному коефіцієнту (v_i):

$$g_i = \pm \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (5.4)$$

$$g_i = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} = +\frac{1}{f} \frac{dC_F}{dt}$$

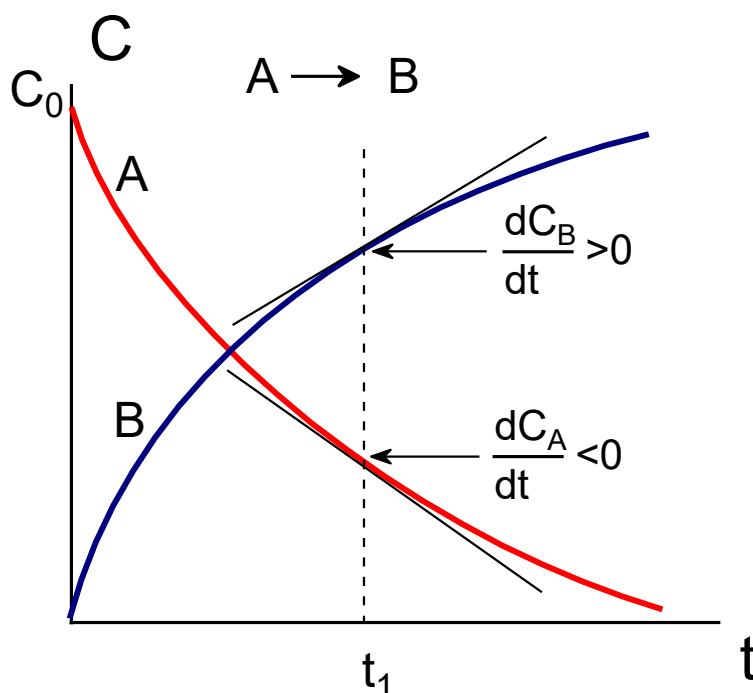


Рис. 5.1. Кінетичні криві для учасників незворотної реакції $A \rightarrow B$.

По мірі перебігу реакції концентрація вихідних речовин зменшується, а концентрація продуктів реакції збільшується (рис. 1.1). Графічне зображення залежності концентрації реагуючих речовин від часу називається *кінетична крива*.

Математичну формулу, яка пов'язує швидкість процесу і концентрацію (або час і концентрацію) називають *кінетичним рівнянням*.

3. *Швидкість реакції* - це число елементарних актів або зміна кількості речовини (вихідної або продукту) за одиницю часу в одиниці реакційного простору (V або S), розраховане на одиницю його стехіометричного коефіцієнта (v_i).

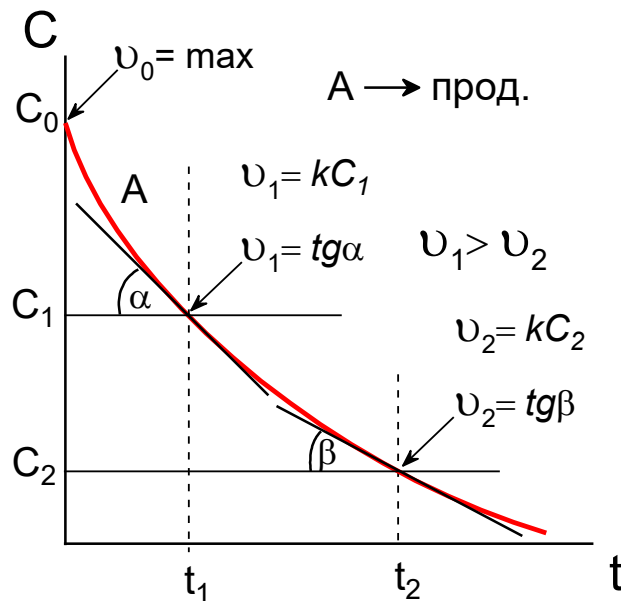


Рис. 5.2. Кінетична крива для вихідної речовини незворотної реакції.

У моменти часу t_1 і t_2 можна знайти миттєві швидкості даної реакції v_1 і v_2 . Вони чисельно дорівнюють кутовим коефіцієнтам дотичних, які проведено до кінетичної кривої в даний момент часу. Швидкість елементарної реакції, що перебігає в закритій системі, зменшується у часі, бо зменшується концентрація вихідних речовин. Максимальне значення швидкості відповідає початковому моменту часу, коли концентрація реагуючих речовин максимальна.

Знаючи концентрації реагуючих речовин (або продукту) у два моменти часу, можна розрахувати середню швидкість реакції на цьому проміжку часу (\bar{v}):

$$\bar{v} = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1} \quad (5.5).$$

На швидкість хімічних реакцій впливають такі найбільш важливі чинники:

1. Природа реагуючих речовин;
2. Концентрація реагентів (парціальних тисків для газів);
3. Температура (для переважної більшості реакцій, з ростом температури швидкість їх перебігу збільшується);
4. Наявність каталізатору (якщо реакція є каталітичною);
5. Випромінювання різних енергій (для фотохімічних або радіохімічних реакцій);
6. Гідродинамічні (газодинамічні) умови (для гетерогенних процесів).

Таким чином, швидкість більшості гомогенних реакцій залежить від трьох основних чинників: концентрації, температури і наявності каталізатора (якщо реакція каталітична):

$$\mathcal{Q} = f(C, T, K_{am})$$

Також для опису процесу використовують поняття молекулярності і часу напівперетворення.

Молекулярність реакції – це число частинок, які беруть участь в елементарному акті хімічної реакції (одночасно взаємодіють). Розрізняють: моно-, бі- і дуже рідко - тримолекулярного реакції.

Ймовірність зіткнення трьох частинок мала, тому тримолекулярні реакції трапляються рідко, а реакції четвертого порядку невідомі.

Визначення молекулярності реакції є першим кроком у дослідженні механізмів хімічних реакцій. Термін “механізм хімічної реакції” означає, по-перше, розчленування складної хімічної реакції на ряд елементарних стадій; по-друге, детальне вивчення самих елементарних стадій. Другий тип аналізу виражає сутність хімічної динаміки.

Час напівперетворення – час, який необхідний для того, щоб прореагувала половина вихідної речовини.

В хімічній кінетиці використовують декілька способів опису процесу. А саме:

- За порядком реакції (0, 1, 2, 3). Застосовують щоб математично описати процес.
- За молекулярністю (моно-, бі-, три-).
- За агрегатним станом середовища (газофазні, рідиннофазні, твердофазні)
- За агрегатним станом реагуючих речовин (гомогенні та гетерогенні)
- За кількістю стадій процесу (прості і складні)
- За специфікою активації часток (фотохімічні, ланцюгові, електрохімічні, радіаційні, каталітичні і т.ін.)

Детальніше розглянемо поділ реакцій на *прості та складні*. Саме в такій послідовності розглядають реакції у формальній кінетиці. Часто реакції простих типів ще називають *односторонніми (необоротними)*, тобто такими, що проходять переважно в один бік.

Односторонні можна поділити на реакції нульового, першого і загального n-го порядку. У більшості випадків знехтувати швидкістю зворотної реакції не можна. Тоді реакцію позначають як двосторонню або оборотну. Кінетична оборотність відрізняється від термодинамічної, яка означає близькість до стану рівноваги, коли видимих змін у системі практично немає. Оборотність у кінетичному сенсі з огляду на це є дещо ширшим поняттям. До реакцій складних типів належать *оборотні, паралельні і послідовні*. Вони можуть бути

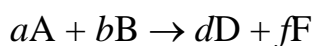
різних порядків. Кінетичний аналіз реакцій складних типів обмежують реакціями першого і другого порядків. Для оборотних реакцій характерним є те, що швидкість прямої і зворотної реакцій відрізняються не більше як на порядок.

5.2. Головний постулат хімічної кінетики. Закон діючих мас

Основний постулат хімічної кінетики (закон діючих мас) був сформульований Гульдбергом і Вааге у 1867 році:

Швидкість елементарної хімічної реакції в даний момент часу пропорційна добутку поточних концентрацій реагуючих (вихідних) речовин, взятих у ступенях, рівних їх стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції.

Для реакції



математичний вираз закону діючих мас має наступний вигляд:

$$v = k C_A^a C_B^b \quad (5.6)$$

де k - константа швидкості реакції.

Константа швидкості реакції чисельно дорівнює швидкості реакції при концентрації реагуючих (вихідних) речовин, які рівні 1.

Константа швидкості реакції не залежить від концентрації реагуючих речовин і часу перебігу процесу, але залежить від температури.

Розмірність константи k залежить від способу вираження швидкості реакції і від її загальної молекулярності. Якщо швидкість реакції виражена в моль/(л·с), а концентрація – в моль/л, то для мономолекулярної реакції Розмірність k відповідає [с⁻¹], для бімолекулярної реакції – [л/(моль·с)].

Показники ступеня в математичному виразі закону діючих мас називають *частковими порядками реакції* за речовиною. Суму часткових порядків по всім речовинам називають *загальним порядком реакції* або просто порядком реакції.

Частковий порядок вказує на те, як концентрація даного реагенту впливає на загальну швидкість реакції.

Часткові порядки реакції бувають цілими ($n = 1, 2, 3$), нульовими ($n = 0$) і дробовими. Це залежить від складності процесу.

Загальний порядок зазвичай ціле число ($n = 0, 1, 2, 3$), чи негативне (-1). Більше ніж 3 загальний порядок не реалізується на практиці.

Тільки у випадку простих реакцій, які відбуваються одностадійно, порядки реакції збігаються зі стехіометричними коефіцієнтами у вихідному рівнянні

реакції. Переважна більшість хімічних перетворень – це сукупність декількох простих або елементарних реакцій. Внаслідок цього порядки хімічної реакції не збігаються зі стехіометричними коефіцієнтами вихідного рівняння.

Порядок реакції - це величина формальна. Його значення значно залежить від механізму процесу. Тому фактори, що впливають на механізм процесу, можуть впливати і на величину порядку реакції.

Існує поняття *псевдопорядку*, реалізується в тому випадку, коли концентрацію однієї або кількох реагуючих речовин можна вважати незмінною і вважати константою.

Для зворотної реакції (якщо швидкості прямої і зворотної реакції порівнянні), вираз ефективної (що спостерігається на практиці) швидкості запишеться у вигляді різниці швидкостей прямої і зворотної реакцій:

$$g = \vec{g} - \overset{\leftarrow}{g} \quad (5.7).$$

При термодинамічній рівновазі швидкості прямої і зворотної реакцій стають рівними, а загальна швидкість реакції $g = 0$. Отже:

$$\begin{aligned} \vec{k} C_A^a C_B^b &= \overset{\leftarrow}{k} C_D^d C_F^f \\ \frac{\vec{k}}{\overset{\leftarrow}{k}} &= \frac{C_D^d C_F^f}{C_A^a C_B^b} = K \end{aligned} \quad (5.8),$$

де C_i – рівноважні концентрації реагентів, K – константа рівноваги.

6. ФОРМАЛЬНА КІНЕТИКА

Формальна кінетика – розділ фізичної хімії, який вивчає формально прості реакції.

Формально прості реакції – це реакції, які перебігають через одну елементарну стадію.

Складні реакції з утворенням дуже нестійких проміжних частинок умовно вважають формально простими.

6.1. Незворотні реакції першого порядку

До таких реакцій відносяться реакції, в яких перетворюється одна молекула: реакції розпаду, внутрішньо молекулярних перетворень, процеси радіоактивного розпаду і ін.:



Запишемо вираз швидкості через зміну концентрації A і прирівняємо до вираження закону діючих мас:

$$g = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad (6.1).$$

проінтегруємо (2.1):

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_A}{C_A} = -\int_0^t k dt .$$

Отримаємо перше кінетичне рівняння для незворотної реакції першого порядку:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} . \quad (6.2)$$

З даного рівняння випливає розмірність константи швидкості реакції 1-го порядку:

$$[k] = \frac{1}{\text{час}} .$$

Залежно від одиниці часу, константа швидкості може мати різні розмірності, наприклад, с^{-1} , хв^{-1} ; рік^{-1} і т. ін.

Позбудемося логарифма і отримаємо кінетичне рівняння, яке показує, як змінюється концентрація вихідної речовини в часі:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (2.3)$$

Залежність концентрації від часу для реакції 1-го порядку має експонентний характер:

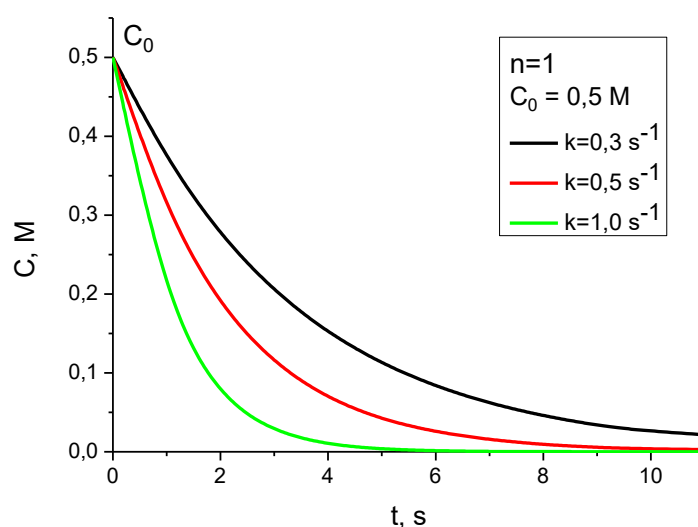


Рис. 6.1. Кінетичні криві вихідної речовини для незворотної реакції першого порядку при різних k

Запишемо кінетичне рівняння для реакції 1-го порядку в лінійних координатах:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot t \quad (6.4)$$

Кінетичні криві в координатах $\ln C - t$ мають лінійний характер, кутовий коефіцієнт яких дорівнює константі швидкості реакції:

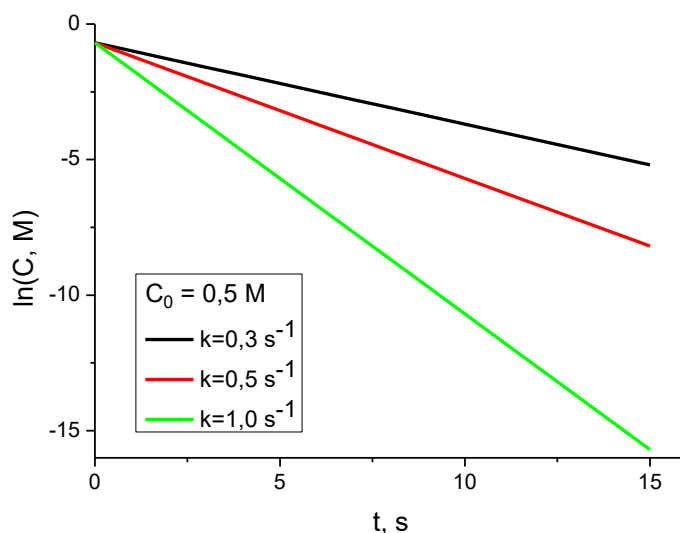


Рис. 6.2. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції першого порядку в лінійних координатах

Для характеристики швидкості реакції, поряд з константою швидкості, часто використовують час (період) напівперетворення ($\tau_{1/2}$) – час, протягом якого реагує половина початкової кількості речовини ($C = C_0/2$):

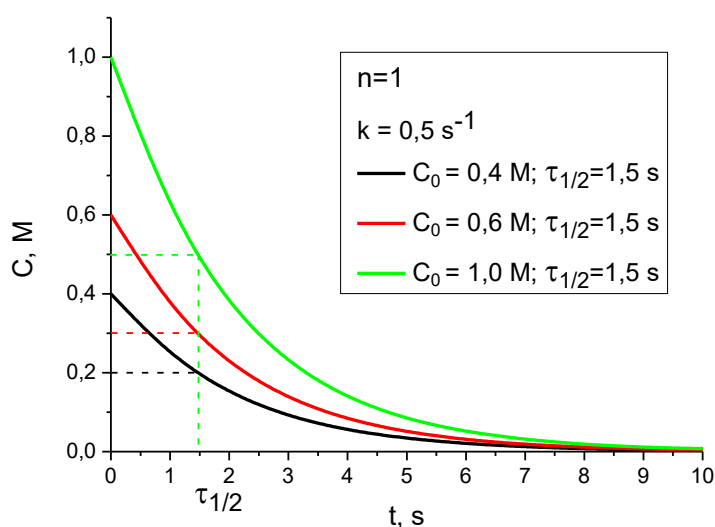


Рис. 6.3. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції першого порядку при різних початкових концентраціях

Для незворотної реакції першого порядку час напівперетворення не залежить від початкової концентрації:

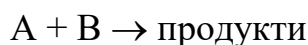
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.5)$$

2.2. Незворотні реакції другого порядку

При перебігу реакцій другого порядку в одному елементарному акті беруть участь дві однакові частки або коли концентрації вихідних речовин рівні між собою. Схематично такі реакції можна записати наступним чином:



або



Запишемо вираз швидкості через зміну концентрації А і прирівняємо до виразу закону діючих мас:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = k' C_A^2 \quad (6.6)$$

Проінтегруємо (6.6):

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_A}{C_A^2} = -\int_0^t k dt \quad .$$

Отримаємо кінетичне рівняння для незворотної реакції другого порядку:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t \quad (6.7)$$

і, відповідно, отримаємо рівняння для розрахунку константи швидкості:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \quad (6.8)$$

З даного рівняння впливає розмірність константи швидкості реакції 2-го порядку:

$$[k] = \frac{1}{\text{час} \cdot \text{концентрація}} \quad .$$

Залежно від одиниці часу, константа швидкості може мати різні розмірності, наприклад, $\text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}$; $\text{хв}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^3$ і т. ін.

Отримаємо кінетичне рівняння, яке показує, як змінюється концентрація вихідної речовини в часі для незворотної реакції 2-го порядку:

$$C = \frac{C_0}{1 + kC_0t} \quad (6.9)$$

Залежність концентрації від часу для реакції 2-го порядку має складний оберненопропорційний характер:

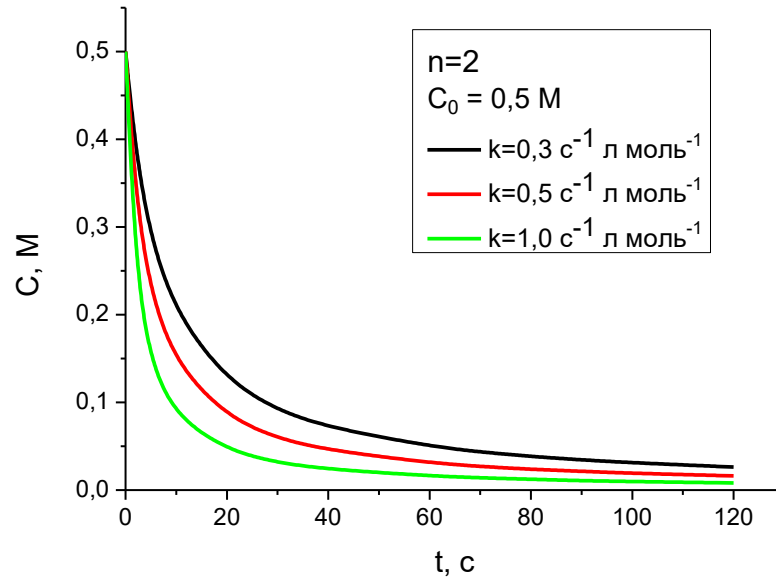


Рис. 6.4. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції 2-го порядку при різних k

Запишемо кінетичне рівняння для реакції 2-го порядку в лінійних координатах:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t \quad (6.10)$$

Кінетичні криві в координатах $1/C - t$ мають лінійний характер, кутовий коефіцієнт яких дорівнює константі швидкості реакції:

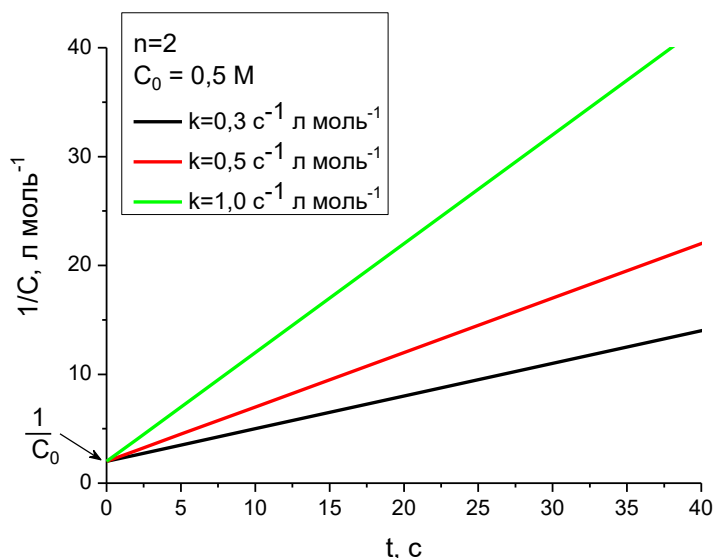


Рис. 6.5. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції 2-го порядку в лінійних координатах

Для незворотною реакції другого порядку час напівперетворення обернено пропорційний початковій концентрації:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot C_0} \quad (6.11)$$

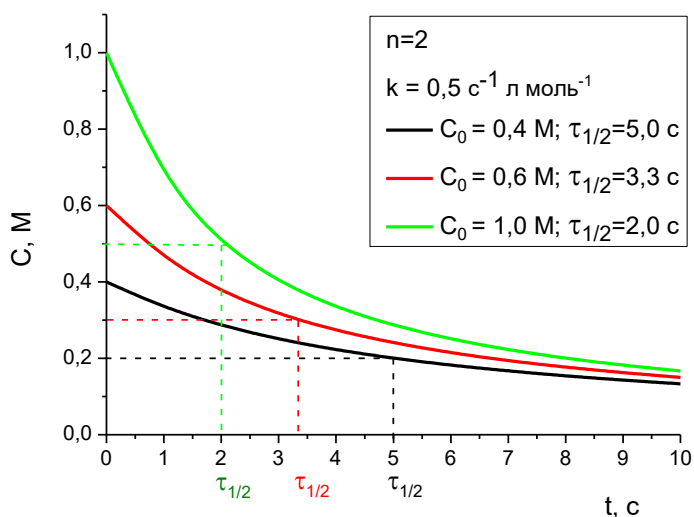


Рис. 6.6. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції 2-го порядку при різних початкових концентраціях

Розглянемо випадок, коли концентрації реагуючих речовин на початку процесу не збігаються:

$$\mathcal{G} = kC_A C_B \quad (6.12)$$

Рівняння для константи швидкості в цьому випадку бути мати інший вигляд. Якщо початкові концентрації речовин А та В позначити через a і b , тоді:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (6.13)$$

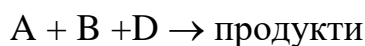
де x – збиток концентрації вихідної речовини.

2.3. Незворотні реакції третього порядку

При перебігу реакцій третього порядку в одному елементарному акті беруть участь три однакові частки або коли концентрації вихідних речовин рівні між собою. Схематично такі реакції можна записати в такий спосіб:



або



Запишемо вираз швидкості через зміну концентрації А і прирівняємо до виразу закону діючих мас:

$$g = -\frac{1}{3} \frac{dC_A}{dt} = k' C_A^3 \quad (6.14)$$

проінтегруємо (6.14):

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_A}{C_A^3} = -\int_0^t k dt \quad .$$

Отримаємо кінетичне рівняння для незворотної реакції третього порядку:

$$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k \cdot t \quad (6.15)$$

і, відповідно, отримаємо рівняння для розрахунку константи швидкості:

$$k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) \quad (6.16)$$

З даного рівняння випливає розмірність константи швидкості реакції 3-го порядку:

$$[k] = \frac{1}{\text{час} \cdot (\text{концентрація})^2} \quad .$$

Залежно від одиниці часу, константа швидкості може мати різні розмірності, наприклад, $\text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^2$; $\text{хв}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{м}^6$ і т. ін.

Отримаємо кінетичне рівняння, яке показує, як змінюється концентрація вихідної речовини в часі для незворотної реакції 3-го порядку:

$$C = \sqrt{\frac{C_0^2}{1 + 2kC_0^2 t}} \quad (6.17)$$

Залежність концентрації від часу для реакції 3-го порядку має складний обернено пропорційний характер:

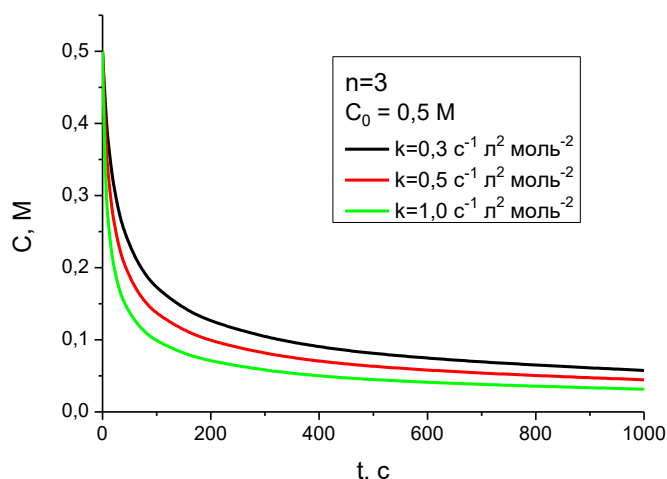


Рис. 6.7. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції 3-го порядку при різних k

Запишемо кінетичне рівняння для реакції 3-го порядку в лінійних координатах:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k \cdot t \quad (6.18)$$

Кінетичні криві в координатах $1/C^2 - t$ мають лінійний характер, кутовий коефіцієнт яких дорівнює подвоєною константі швидкості реакції:

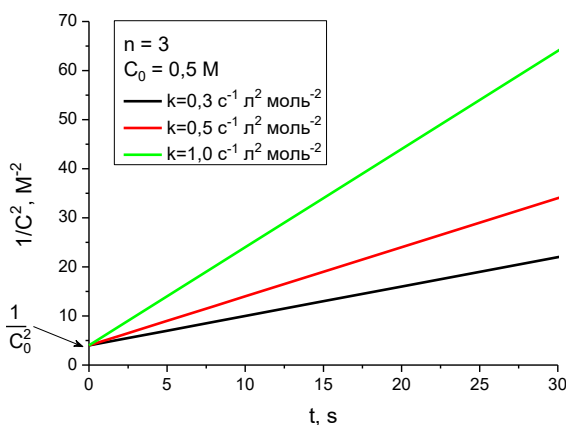


Рис. 6.8 - Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції 3-го порядку в лінійних координатах

Для незворотної реакції третього порядку час напівперетворення обернено пропорційно квадрату початкової концентрації:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2k \cdot C_0^2} \quad (6.19)$$

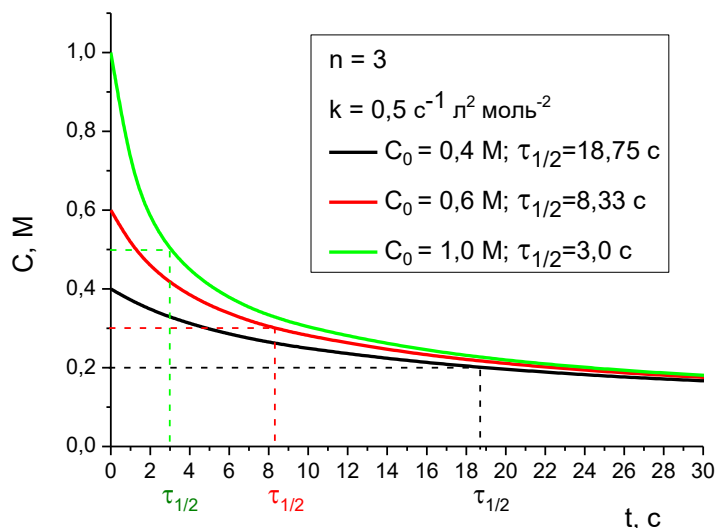


Рис. 6.9. Кінетичні криві для вихідної речовини незворотної реакції 3-го порядку при різних початкових концентраціях

Слід зазначити, що константи швидкості реакцій різних порядків є різними фізичними величинами і зіставлення (порівняння) їх значень позбавлене якого б то не було сенсу.

Константи швидкостей однакового порядку мають одну і ту ж розмірність і тому їх можна порівнювати.

Для складних реакцій, що перебігають в декілька послідовних стадій, швидкість визначається швидкістю самої повільної стадії. Така стадія називається *лімітуючою* або *швидкістьвизначальною*.

2.4. Знаходження порядків хімічних реакцій.

У відповідності з визначенням швидкість обумовлена залежністю концентрації реагуючої речовини в часі. Для того щоб отримати таку залежність використовують будь які методи кількісного аналізу. Використовують як хімічні так і фізичні. Перші мають перевагу в тому, що дозволяють визначити абсолютне значення концентрації. Фізичні ж зазвичай більш зручні.

Результатом експериментального вивчення процесу є *кінетична крива*. З якої дуже легко вирахувати швидкість у будь який момент часу. Для цього використовують графічне диференціювання. Знаходять кутові коефіцієнти

дотичних до кінетичної кривої в різні моменти часу. Можна розрахувати середні інтегральні значення швидкості в проміжках часу t_1-0 ; t_2-t_1 ; t_3-t_2 :

$$\bar{g}_1 = \frac{C_0 - C_1}{t_1}; \bar{g}_2 = \frac{C_1 - C_2}{t_2 - t_1}; \bar{g}_3 = \frac{C_2 - C_3}{t_3 - t_2}. \quad (6.20)$$

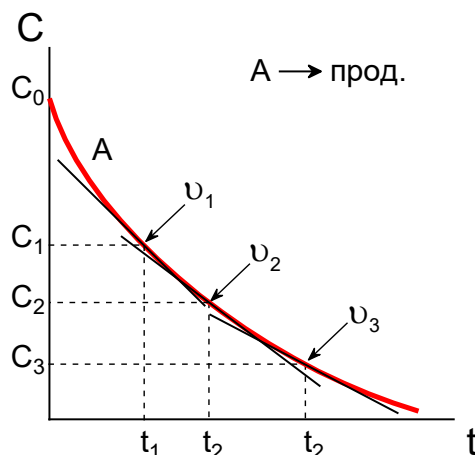


Рис. 6.10. Приклад визначення швидкостей реакції.

Для того щоб з отриманих експериментальних даних розрахувати константу швидкості необхідно спочатку визначити порядок реакції. Існує декілька методів визначення порядку.

Для з'ясування механізму хімічної реакції і розрахунку константи швидкості необхідно знати частковий порядок реакції за речовиною і загальний порядок даної реакції.

Порядок реакції є емпіричною величиною і не може бути розрахований теоретично, якщо невідомий механізм реакції.

Методи визначення порядку реакції за даною речовиною ділять на **диференціальні** і **інтегральні** в залежності від того, використовують вони інтегральні або диференціальні кінетичні рівняння для обробки експериментальних даних.

При визначенні порядку реакції диференціальними методами використовуються кінетичні рівняння в диференційному вигляді.

$$g = -\frac{dC}{dt} = kC_A^n. \quad (6.21)$$

Якщо визначається порядок реакції відноситься до початкового моменту часу, то такий порядок називають **істинним**. В інших випадках – **часовим**.

Метод Вант-Гоффа.

Диференціальний метод визначення кінетичного порядку має два різновиди. Перший ґрунтується на аналізі швидкості реакції на початкових стадіях і відомий як метод Вант-Гоффа. Згідно з законом діючих мас швидкість реакції пропорційна до концентрації вихідних речовин у ступені n . Тому

проводять щонайменше два досліди з різними початковими концентраціями вихідної речовини $C_{0,1}$ і $C_{0,2}$ та визначають швидкості в початковий момент часу $\mathcal{G}_{0,1}$ та $\mathcal{G}_{0,2}$. В цьому випадку порядок розраховують за наступною формулою:

$$n = \frac{\ln \mathcal{G}_{0,2} - \ln \mathcal{G}_{0,1}}{\ln C_{0,2} - \ln C_{0,1}} \quad (6.22)$$

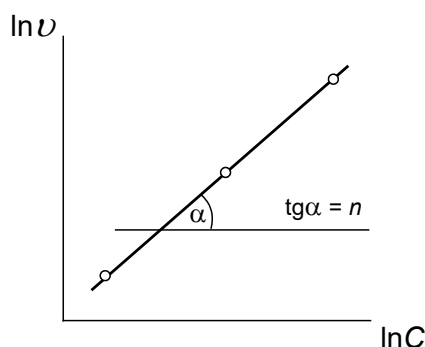
Метод логарифмування.

Це другий різновид диференціальних методів. Відповідно до нього з кінетичної кривої знаходять значення швидкостей для різних концентрацій. А при визначенні порядку реакції використовують закон діючих мас в логарифмічному вигляді:

$$\ln \mathcal{G} = \ln k + \ln C \quad (6.23)$$

В координатах $\ln \mathcal{G} - \ln C$ повинна вийти пряма з кутовим коефіцієнтом чисельно рівним n .

t_1	C_1	\mathcal{G}_1	$\ln \mathcal{G}_1$	$\ln C_1$
t_2	C_2	\mathcal{G}_2	$\ln \mathcal{G}_2$	$\ln C_2$
t_3	C_3	\mathcal{G}_3	$\ln \mathcal{G}_3$	$\ln C_3$



Якщо є тільки два значення швидкості для двох моментів часу, то порядок розраховують за наступною формулою:

$$n = \frac{\ln \mathcal{G}_2 - \ln \mathcal{G}_1}{\ln C_2 - \ln C_1} \quad (6.24)$$

Диференціальні методи досить прості в розрахунках. Але основним їх недоліком є велика похибка при графічному диференціюванні. Що приводить до похибок при визначенні швидкостей і відповідно порядків реакції.

Більш точний результат дають інтегральні методи.

Інтегральні методи визначення порядку реакції дозволяють визначати тільки цілочисельні порядки реакції. До таких методів відносять метод підстановки, графічний метод, метод, заснований на аналізі періоду напівперетворення.

Метод підстановки.

Експериментальні кінетичні дані для реагуючих речовин, отримані в різні моменти часу перебігу реакції, підставляють в інтегральні кінетичні рівняння

констант швидкостей реакцій першого, другого або третього порядку. Заповнюють таблицю:

t	C _{вих.}	n=1 $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	n=2 $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$	n=3 $k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$
k ₁	C ₁	k ₁	k ₁	k ₁
k ₂	C ₂	k ₂	k ₂	k ₂
k ₃	C ₃	k ₃	k ₃	k ₃
k ₄	C ₄	k ₄	k ₄	k ₄
k ₅	C ₅	k ₅	k ₅	k ₅

При перебігу реакції величина константи швидкості залишається незмінною. Якщо розрахункові значення констант швидкостей по одному з цих рівнянь мають близькі значення, то це свідчатиме про істинність порядку реакції. Якщо жодне з кінетичних рівнянь не дає задовільного результату, то це означає, що реакція описується складнішим типом кінетичного рівняння (порядок реакції є дробовим).

Наприклад, якщо значення констант, розраховані за рівнянням $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$ близькі $k_1 \approx k_2 \approx k_3 \approx k_4 \approx k_5$, то можна зробити висновок, що дана реакція має другий порядок.

Графічний метод

Експериментальні кінетичні дані для реагуючих речовин, отримані в різні моменти часу перебігу реакції, представляють в лінійних координатах реакцій першого ($\ln C - t$), другого ($1/C - t$) або третього ($1/C^2 - t$) порядків у відповідності з рівняннями:

$$(n=1) \quad \ln C = \ln C_0 - k \cdot t$$

$$(n=2) \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \cdot t$$

$$(n=3) \quad \frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k \cdot t$$

Прямолінійність залежності свідчатиме про правильно обраний порядок реакції. Якщо, наприклад, точки розташувалися на прямій лінії в координатах $1/C - t$, а на інших графіках вийшли криві, то це вказує на те, що розглянута реакція має порядок у цій речовині, що дорівнює двом. За кутовим коефіцієнтом цієї прямої можна визначити константу швидкості реакції.

Визначення порядку реакції за періодом напівперетворення

Період напівперетворення для реакції n-го порядку дорівнює:

$$\tau_{1/2} = \frac{const}{C_0^{n-1}}. \quad (6.25)$$

Тому суть визначення порядку реакції за часом напівперетворення полягає у отриманні кількох кінетичних кривих при різних початкових концентраціях і визначенні періодів (часу) напівперетворення досліджуваної вихідної речовини. Отримуємо залежність $\tau_{1/2} - C_0$.

Потім будують графік в координатах $\ln \tau_{1/2} - \ln C_0$, який представляє пряму лінію. Нахилу цієї прямої (похідна) пов'язаний з порядком хімічної реакції співвідношенням: $\operatorname{tg} \alpha = -(n-1)$. Звідки визначають n.

Якщо є тільки два значення $\tau_{1/2}$ для двох C_0 , то для знаходження порядку реакції можна скористатися методом (формулою) Ноїса-Оствальда:

$$n = \frac{\tau_{1/2}'' - \tau_{1/2}' + 1}{C_0' - C_0''} \quad (6.26)$$

Метод надлишкових концентрацій

Для визначення часткових порядків використовують метод надлишкових концентрацій, запропонований Оствальдом. Даний метод називають «методом ізоляції». Відповідно до даного методу, проводять кілька серій експериментів (зазвичай число серій дорівнює числу реагентів), в кожній з яких вивчають вплив концентрації тільки одного з речовин. Всі інші вихідні речовини беруть в такому надлишку в порівнянні з досліджуваним, щоб їх концентрації можна було вважати практично незмінними. Визначають порядок реакції за кожною з досліджуваних вихідних речовин. Потім визначають загальний порядок реакції.

Розглянемо реакцію:



Запишемо для даної реакції закон діючих мас:

$$\mathcal{G} = k C_A^{n_A} C_B^{n_B}. \quad (6.27)$$

Проведемо першу серію експерименту в умовах, коли $C_B \gg C_A$. У цьому випадку концентрація речовини B залишається майже незмінною $C_B \approx const$. Рівняння закону діючих мас набуде вигляду:

$$\mathcal{G} = k' C_A^{n_A}, \text{ де } k' = k C_B^{n_B}.$$

Визначаємо частковий порядок реакції за речовиною А (n_A) зручним методом.

Потім проведемо другу серію експерименту в умовах, коли $C_A \gg C_B$. У цьому випадку концентрація речовини А залишається майже незмінною $C_A \approx const$. Рівняння закону діючих мас набуде вигляду:

$$\mathcal{G} = k'' C_B^{n_B}, \text{ де } k'' = k C_A^{n_A}.$$

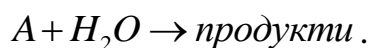
Визначаємо частковий порядок реакції за речовиною В (n_B).

Знаходимо загальний порядок даної реакції:

$$n = n_A + n_B. \quad (6.28)$$

Необхідно зауважити, що в константу швидкості, яка визначається експериментально в кожній з двох серій експериментів (k' і k''), входять концентрація речовини, яка знаходиться в надлишку. Такі, експериментально отримані константи швидкості, називаються **ефективними**.

Якщо в реальній реакції один з реагентів знаходиться у великому надлишку, то визначається порядок, що називають **псевдо-порядком**. Прикладом такої реакції є гідроліз:



Запишемо для даної реакції закон діючих мас:

$$\mathcal{G} = k C_A^{n_A} C_{H_2O} \quad (6.29)$$

$C_{H_2O} = 55,5M$; $C_{H_2O} \gg C_A$. Таким чином, закон діючих мас буде виглядати так:

$$\mathcal{G} = k_{\text{еф}} C_A^{n_A}, \text{ де } k_{\text{еф}} = k \cdot C_{H_2O} = 55,5 \cdot k.$$

7. КІНЕТИКА СКЛАДНИХ РЕАКЦІЙ

Тільки невелика кількість реакцій є простими (елементарними), що перебігають лише в одну стадію. Більшість хімічних перетворень здійснюється за складним механізмом, тобто перебігають через низку стадій або вихідні речовини перетворюються не в один, а в декілька продуктів. Тобто складні реакції складаються з двох або більшого числа простих реакцій. Типовими реакціями є *оборотні, паралельні і послідовні*.

До складних реакцій часто відносять і ланцюгові реакції, що є періодично повторюваною послідовністю реакцій (стадій), в яких утворюються вільні атоми або (і) радикали. Складні реакції та їх окремі стадії можуть бути різних порядків.

В основу кінетичного аналізу складних реакцій покладено *принцип незалежності*. Кожна з них описується законом діючих мас і відбувається незалежно від інших реакцій.

Якщо в системі перебігає кілька простих реакцій, то кожна з них підпорядковується основному постулату хімічної кінетики незалежно від інших реакцій.

Аналізуючи реакції, які супроводжуються утворенням високореакційноздатних частинок (атомів, вільних радикалів, проміжних комплексів), застосовують принцип квазістаціонарності. Суть цього поняття зводиться до того, що вже через деякий час після початку складної реакції досягається стаціонарний стан, коли швидкість виникнення активних частинок дорівнює швидкості їхнього зникнення, тобто їхня концентрація залишається постійною в часі, а всі похідні концентрацій проміжних речовин за часом прирівнюються до нуля. За таких обставин зміною концентрації активних частинок можна знехтувати. Це значно спрощує кінетичний аналіз складних реакцій.

Повна зміна стану системи є сумою всіх незалежних змін станів підсистем. Послідовні реакції складаються з декілька стадій, швидкість яких різна. Загальна швидкість складної реакції буде визначатися найповільнішою стадією. Цю стадію називають **лімітуючою** або **швидкістювизначальною**, тобто такою, що визначає швидкість у цілому. Математичний аналіз такої реакції повинен враховувати швидкості стадій, які передують **лімітуючій**, а швидкості наступних стадій не враховуються.

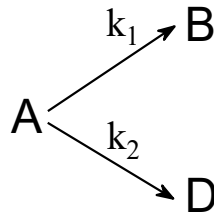
Швидкість послідовної реакції визначається швидкістю найбільш повільної стадії, швидкість паралельних реакцій визначається швидкістю найбільш швидкої стадії.

Принцип незалежності реакцій не такий загальний, як основний постулат хімічної кінетики. Він незастосовний, наприклад, до сполучених реакцій, у яких одні прості реакції суттєво впливають (часто прискорюють) на перебіг інших реакцій.

Основні типи складних реакцій розглянемо на прикладі реакцій першого порядку.

7.1. Паралельні реакції

Паралельними реакціями називають реакції які йдуть за різними напрямками, тобто одні і теж вихідні речовини перетворюються у різні продукти. Простіша паралельна реакція має вигляд:



Запишемо матеріальний баланс:

Час	A	B	D
t = 0	$C_{A,0}$	-	-
t	$C_A = C_{A,0} - x$	$C_B = x_1$	$C_D = x_2$
t = ∞	-	$C_{B,\infty} = x_{1,\infty}$	$C_{D,\infty} = x_{2,\infty}$

Кількість речовини A у вихідній суміші дорівнює $C_{A,0}$, за час t перетворилось x молів речовини A, утворилось x_1 молів речовини B та x_2 молів речовини D. Очевидним також є співвідношення $x = x_1 + x_2$

Швидкість паралельної реакції, з урахуванням принципу незалежності, дорівнює сумі швидкостей по кожній стадії, та має вигляд:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(C_{A,0} - x_1) + k_2(C_{A,0} - x_2) = (k_1 + k_2)(C_{A,0} - x) \quad (7.1)$$

Після інтегрування:

$$C_A = C_{A,0} - x = C_{A,0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

або

$$C_A = C_{A,0} - x = C_{A,0} \cdot e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (7.2)$$

Після логарифмування маємо:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - x} \quad (7.3)$$

Останнє кінетичне рівняння дає змогу визначити суму констант.

Концентрацію продукту в будь-який момент часу можна розрахувати за наступними кінетичними рівняннями:

$$C_B = x_1 = \frac{k_1 C_{A,0}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad C_D = x_2 = \frac{k_2 C_{A,0}}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1 + k_2)t}] \quad (7.4)$$

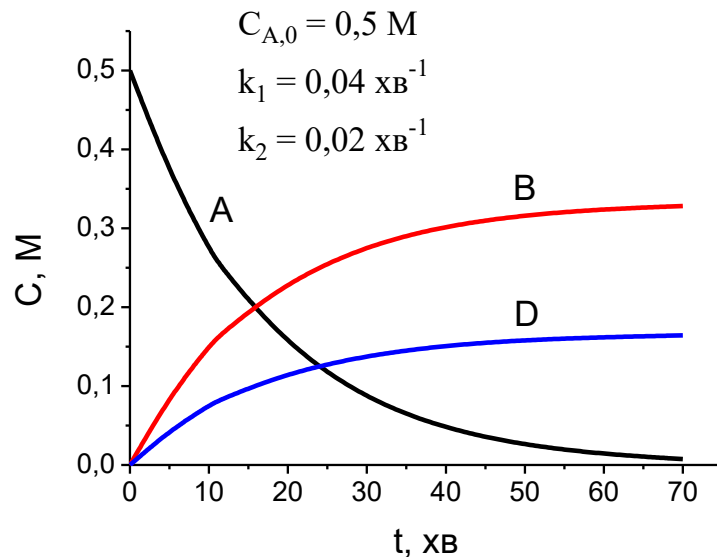


Рис. 7.1. Кінетичні криві для паралельної реакції першого порядку.

Для паралельних реакцій у будь-який момент часу відношення концентрацій продуктів постійне і визначається константами швидкості елементарних стадій:

$$\frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_2} \quad (7.5)$$

Для паралельної реакції першого порядку константи швидкостей за кожною стадією можна розрахувати за наступними рівняннями:

$$k_1 = \frac{x_1}{x \cdot t} \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - x} \quad \text{та} \quad k_2 = \frac{x_2}{x \cdot t} \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,0} - x} \quad (7.6)$$

3.2. Оборотні реакції

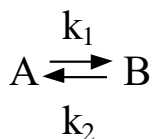
Оборотні реакції перебігають у прямому і зворотному напрямку. В ході їх перебігу вихідні речовини реагують між собою утворюючи продукти реакції, які в свою чергу взаємодіють між собою, і утворюють вихідні речовини. Якщо швидкості цих процесів різні відбувається зміна концентрацій реагуючих речовин. С плином часу швидкості прямої та зворотної реакцій вирівнюються, в системі настає рівновага.

Хімічна рівновага є динамічною. У стані рівноваги хімічні перетворення протікають одночасно у протилежних напрямках з однаковою швидкістю. При цьому концентрації всіх учасників реакції (вихідних речовин та продуктів) залишаються постійними у часі.

Стан рівноваги підпорядковується закону діючих мас: у стані рівноваги відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин, взятих у ступенях, рівних

стехіометричним коефіцієнтам, є величина постійна, вона називається константою рівноваги (K).

Для оборотної мономолекулярної реакції запишемо матеріальний баланс:



Час	A	B
$t = 0$	$C_{A,0}$	-
t	$C_A = C_{A,0} - x$	$C_B = x$
$t = \infty$	$C_{A,\infty} = C_{A,0} - x_p$	$C_{B,\infty} = x_p$

З точки зору кінетики константа рівноваги дорівнює відношенню констант швидкостей прямої та зворотної реакцій:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (7.7)$$

Швидкість у кожен момент часу дорівнює різниці між швидкостями прямої й оборотної реакції:

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

В стані рівноваги:

$$k_1 C_A = k_2 C_B$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B}{C_A} = K$$

Останнє співвідношення і є *законом діючих мас*.

Під час рівноваги, з урахуванням введених позначень, запишемо:

$$k_1(C_{A,0} - x_p) = k_2 x_p$$

$$k_1 C_{A,0} = (k_2 + k_1) x_p \quad (7.8)$$

До встановлення рівноваги:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{A,0} - (k_2 + k_1) x_p$$

Після інтегрування, з урахуванням (7.8), отримуємо кінетичне рівняння для оборотної реакції першого порядку:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_p}{x_p - x} \quad (7.9)$$

звідки

$$x = x_p [1 - \exp(-(k_1 + k_2)t)] \quad (7.10)$$

Із співвідношення (7.8) запишемо:

$$k_1 = \frac{x_p}{C_{A,0}} (k_2 + k_1)$$

з урахуванням (7.9):

$$k_1 = \frac{x_p}{C_{A,0}} \frac{1}{t} \ln \frac{x_p}{x_p - x} \quad (7.11)$$

відповідно для константи зворотної реакції:

$$k_2 = \frac{C_{A,0} - x_p}{C_{A,0}} \frac{1}{t} \ln \frac{x_p}{x_p - x}. \quad (7.12)$$

Таким чином загальні характеристики оборотних реакцій можна одержати концентрації в початковий та будь-який момент часу (t), а також рівноважну концентрацію продукту (x_p) або константу рівноваги (K).

Доречи, між константою рівноваги (K) і рівноважною концентрацією продукту (x_p) можна встановити зв'язок:

$$k_1 C_{A,0} = (k_2 + k_1) x_p$$

$$\frac{k_1}{k_2} C_{A,0} = (1 + \frac{k_1}{k_2}) x_p$$

$$K \cdot C_{A,0} = (1 + K) x_p$$

$$x_p = \frac{K C_{A,0}}{1 + K} \quad (7.13)$$

Якщо в початковий момент часу в системі концентрація продукту В не була нульовою, а дорівнювала $C_{B,0}$, то:

$$k_1 (C_{A,0} - x_p) = k_2 (C_{B,0} + x_p)$$

$$K(C_{A,0} - x_P) = (C_{B,0} + x_P)$$

$$x_P = \frac{KC_{A,0} - C_{B,0}}{1 + K} \quad (7.14)$$

Приклади кінетичних кривих для оборотних реакцій продемонстровано на Рис. 7.2 та Рис. 7.3.

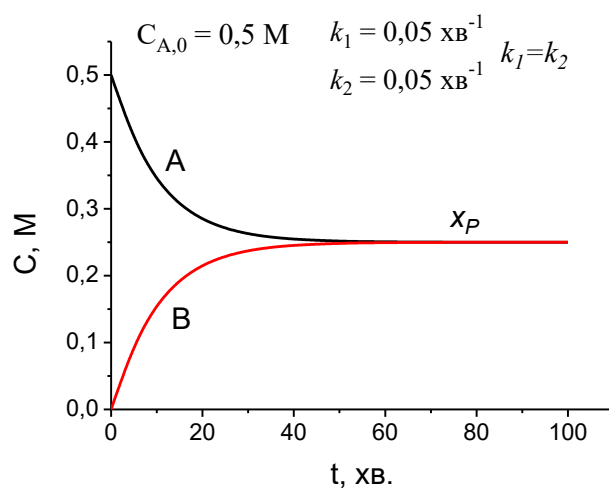
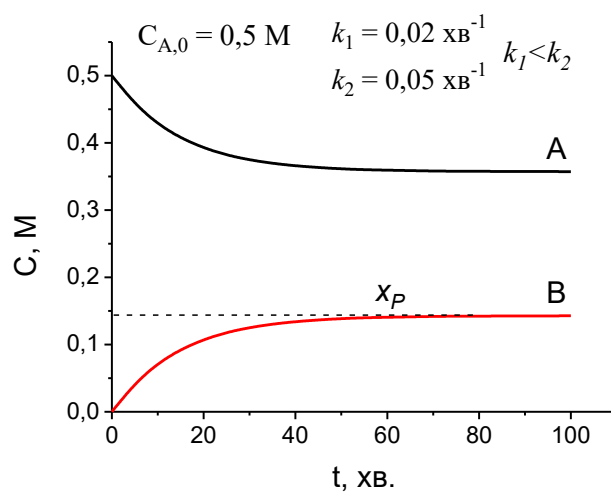
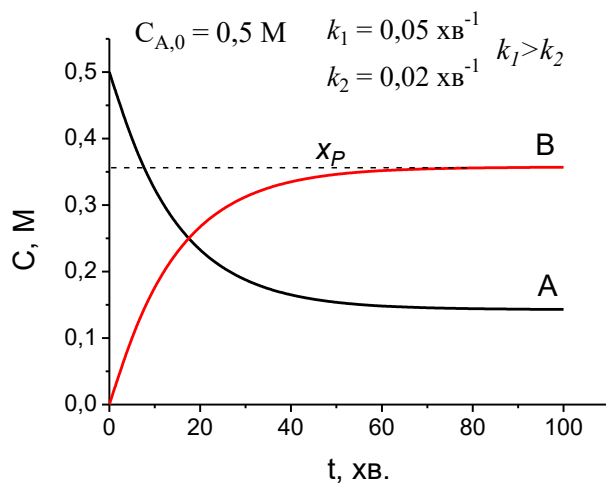


Рис. 7.2. Приклади кінетичних кривих для оборотних реакцій для різних випадків співвідношення k_1 і k_2 при $C_{B,0}=0$.

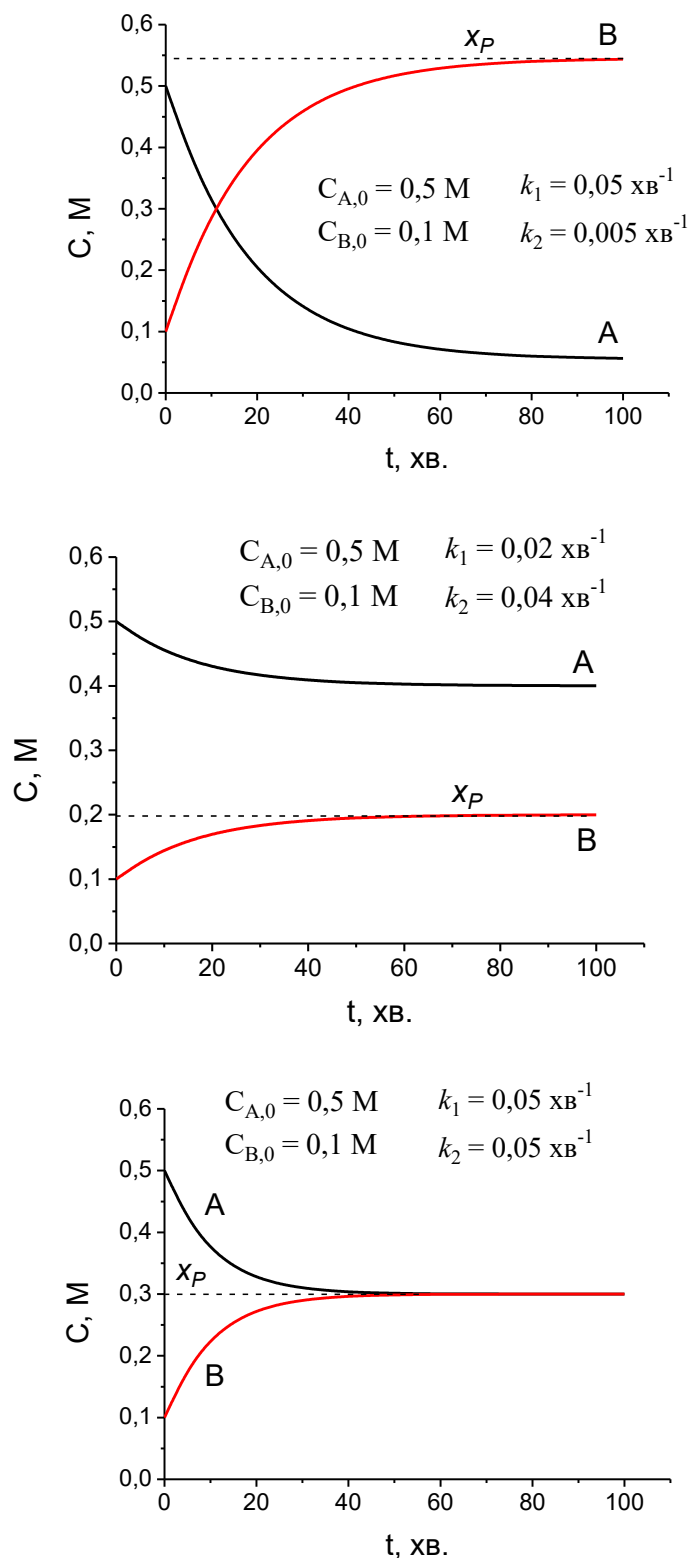
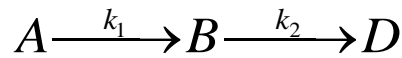


Рис. 7.3. Приклади кінетичних кривих для оборотних реакцій для різних випадків співвідношення k_1 і k_2 при $C_{B,0} \neq 0$.

3.3. Послідовні реакції

Послідовні реакції це реакції, що складаються з декількох стадій, які перебігають одна за одною.



Запишемо матеріальний баланс:

Час	A	B	D
t = 0	C _{A,0}	-	-
t	C _A	C _B	C _D
t = ∞	-	-	C _{D,∞} = C _{A,0}

Відповідно до закону діючих мас і принципу незалежності хімічних реакцій запишемо швидкості зміни концентрацій для всіх учасників реакції:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B$$

$$C_A = C_{A,0} e^{-k_1 t}$$

Таким чином за час t перетвориться x молів речовини А, а залишиться (C_{A,0} - x) молів. Для визначення кількості утвореної речовини В треба врахувати можливість перетворення її в речовину С. Розв'язуючи систему рівнянь, одержуємо:

$$C_B = C_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right] \quad (7.15)$$

Слід зазначити, що для кожного часу виконується рівність:

$$C_A + C_B + C_D = C_{A,0} \quad (7.16)$$

З урахуванням цієї рівності можна записати кінетичне рівняння для визначення концентрації продукту D в момент часу t :

$$C_D = \frac{C_{A,0}}{k_2 - k_1} \left[k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t}) \right] \quad (7.17)$$

Графічна залежність концентрацій речовин А, В та D має назву «графік Раковського»

Кінетична крива для проміжної речовини В проходить через максимум, координати якого визначаються за рівняннями:

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1} \quad (7.18)$$

$$C_{B, \max} = C_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[e^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}} - e^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}} \right] \quad (7.19)$$

або

$$C_{B, \max} = C_{A,0} \cdot \gamma^{1-\gamma}, \text{ де } \gamma = \frac{k_2}{k_1} \quad (7.20)$$

Розрахунки засвідчують, що висота максимуму на кривій, яка відповідає накопиченню речовини В, не залежить від величин констант, а від їхнього співвідношення k_1/k_2 (Рис. 7.4). Чим більша величина $k_2 - k_1$ при сталому значенні k_2/k_1 , тим нижчим є час досягнення максимальної концентрації проміжної речовини В.

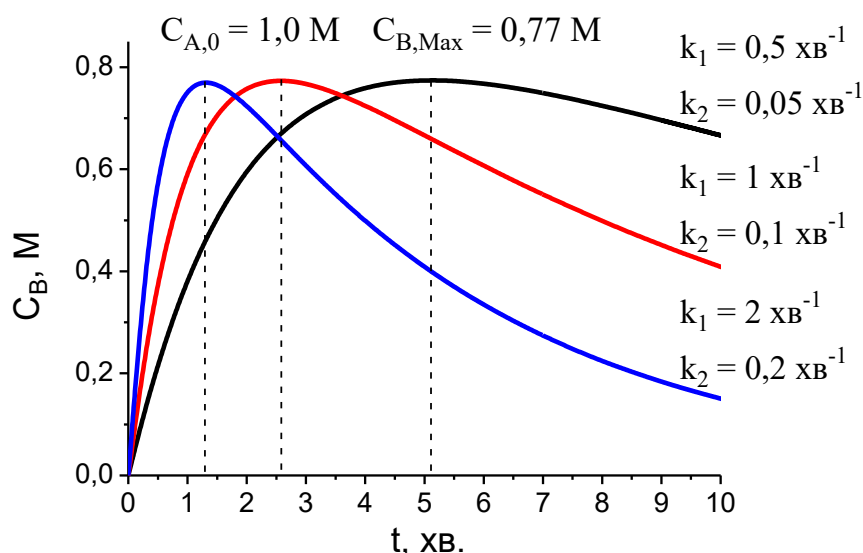


Рис. 7.4. Кінетичні криві для проміжного продукту В. Вплив $k_2 - k_1$ на t_{\max} при сталому значенні k_2/k_1 .

Якщо швидкість другої стадії значно більша від першої (проміжний продукт є високо реакційноздатна частинка, наприклад, радикал), то концентрація проміжного продукту В суттєво зменшується, максимум розтягується у часі, а кінетична крива стає майже паралельною до осі часу

$C_B = const$ та $\frac{dC_B}{dt} = 0$ (Рис. 7.5). Ця закономірність була покладена Боденштейном при створенні метода «стаціонарних концентрацій».

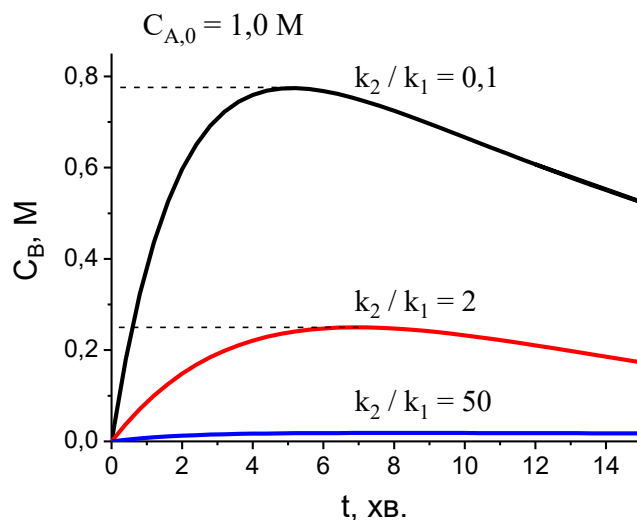


Рис. 7.5. Кінетичні криві для проміжного продукту В. Вплив k_2/k_1 на максимальну концентрацію проміжного продукту $C_{B,Max}$.

На кривій накопичення продукту C існує точка перетину, яка за часом збігається з моментом проходження кривої В через максимум. До часу досягнення t_{Max} швидкість накопичення кінцевої речовини D зростає, при $t=t_{Max}$ швидкість її накопичення стає максимальною, а після зменшується у часі до нуля (Рис. 7.6).

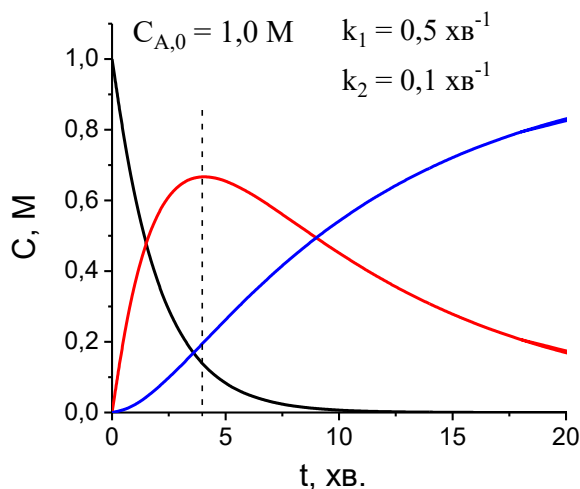


Рис. 7.6. Графік Раковського.

Якщо $k_2 \gg k_1$ в початковій період часу кінетична крива для речовини D лежить на осі абсцис (t), тобто речовину B протягом деякого часу не вдається виявити аналітично. Цей час називають *періодом індукції*. Раніше наявність періоду індукції, величина якого, наприклад, при одержанні цукрової кислоти з крохмалю досягла двох годин, розглядалася як невідповідність закону діючих мас. За основним постулатом хімічної кінетики швидкість реакції найбільша на

початку реакції. Насправді, коли з'ясували причини виникнення індукційного періоду, то твердження про невідповідність закону діючих мас було знято.

8. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Швидкість переважної більшості хімічних реакцій збільшується при підвищенні температури. Тому нагрівання реакційної суміші є найпоширенішим способом для підвищення швидкості реакції, що використовують у практиці.

Наприклад, для газофазної реакції $2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$ підвищення температури з 400 до 500⁰С приводить до збільшення швидкості приблизно в 3000 разів (табл. 4.1).

Табл. 8.1. Залежність часу напівперетворення від температури для реакції термічної дисоціації HBr.

T, °C	$\tau_{1/2}$
100	314 тис.років
200	109 років
300	40 діб
400	1,4 години
500	1,6 секунди

Якщо розглянути закон діючих мас і взяти до уваги той факт, що концентрація і порядок реакції практично не залежать від температури, то можна зробити висновок про те, що від температури залежить константа швидкості.

Вперше закономірності впливу температури на швидкість багатьох хімічних реакцій, в невеликому інтервалі температур узагальнив голландський хімік Вант-Гофф Якоб Хендрік (1852-1911). Він сформулював правило, яке носить його ім'я:

При підвищенні температури на кожні 10 градусів швидкість більшості хімічних реакцій збільшується в 2-4 рази (правило Вант-Гоффа).

Для оцінки впливу температури на швидкість даної хімічної реакції в розглянутому діапазоні температур Вант-Гофф ввів параметр, який називається температурним коефіцієнтом швидкості хімічної реакції Вант-Гоффа (γ):

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (8.1)$$

Таким чином, температурний коефіцієнт показує у скільки разів збільшується швидкість даної хімічної реакції при підвищенні температури на 10 градусів.

Якщо маємо дві константи швидкості (k_1 і k_2) при температурах T_1 і T_2 , то можна записати:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (8.2)$$

Прологарифмувавши, отримаємо вираз, з якого можна розрахувати γ :

$$\ln \gamma = \frac{10}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (8.3)$$

Необхідно пам'ятати, що правило Вант-Гоффа – це наближене правило. Воно може бути застосовано у вузькому інтервалі температур, тому що температурний коефіцієнт має здатність змінюватися з температурою.

Більш детальну залежність швидкості реакції від температури можна отримати з *рівняння Арреніуса*, в основі якого лежить ізобара (ізохора) Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (8.4)$$

(диференціальний вигляд рівняння Арреніуса)

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right] \quad \text{або} \quad k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (8.5)$$

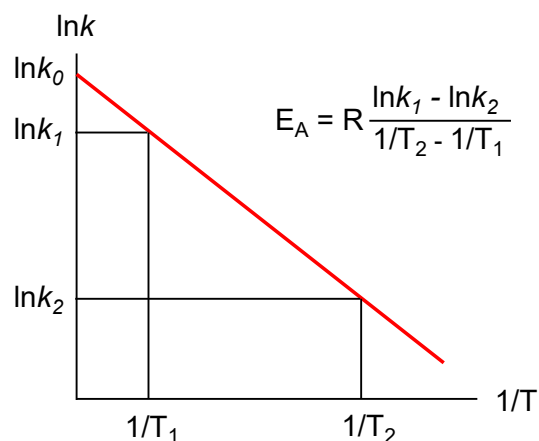
(рівняння Арреніуса в інтегральному вигляді)

де, k_0 – передекспоненціальний множник; E_A – ефективна енергія активації.

Якщо прологарифмувати рівняння Арреніуса, отримаємо його лінійну форму:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (8.6)$$

Таки чином, в деякому діапазоні температур залежність константи швидкості від температури в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$ має лінійний вигляд. Аналізуючи отриману пряму, знаходять енергію активації E_A (ефективну енергію активації, тобто експериментальну) і передекспоненціальний множник k_0 :



Якщо експериментально отримані два значення констант швидкості (k_1 і k_2) при двох температурах T_1 і T_2 , то можна розрахувати наближене значення енергії активації по, так званому, **рівняння Арреніуса** для двох температур:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A(T_2 - T_1)}{RT_2T_1} \quad \text{або} \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (8.7)$$

За Арреніусом вступати в хімічну взаємодію можуть не всі частинки, а лише ті, які є в особливій таутомерній формі, яку ще називають активною модифікацією. Ця реакційноздатна активна форма утворюється з частинок у нормальному стані при поглинанні деякої кількості теплоти E_A .

Перебіг елементарної реакції ($A \leftrightarrow B$) з урахуванням зміни міжатомних відстаней в молекулах (хід реакції х.р. або координата реакції к.р.) можна представити у вигляді наступних енергетичних діаграм зміни потенційних енергій молекул:

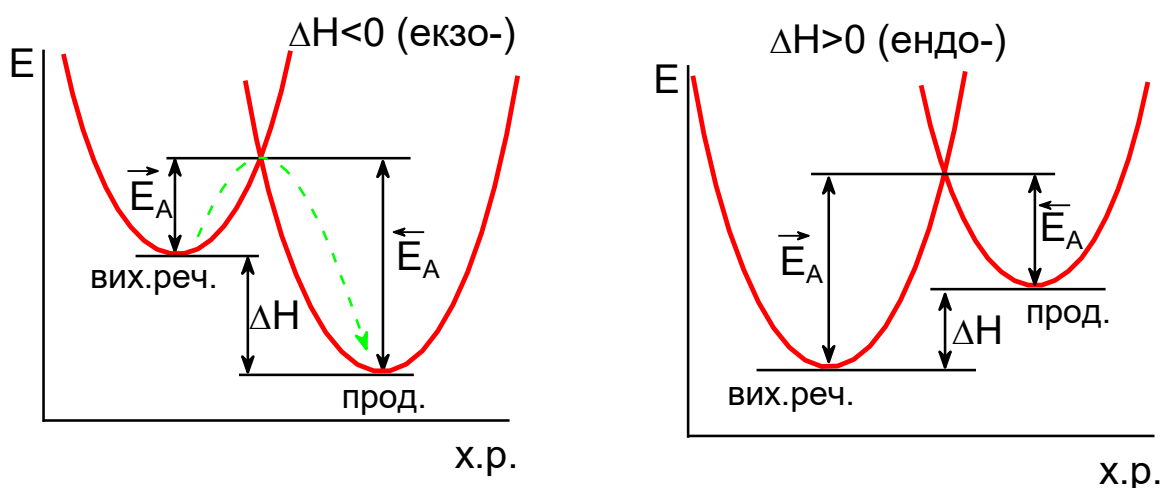


Рис. 8.1. Схематичні діаграми перетворення вихідних речовин на продукти представлені через зміни потенційних енергій молекул.

Для того, щоб вихідні речовини могли перетворитися в продукти, вони повинні подолати певний енергетичний бар'єр (зелена пунктирна лінія на верхньому рисунку). Величина даного бар'єру і становить *Енергію активації*

процесу в прямому або зворотному напрямку. Різниця енергій активацій прямої і зворотної реакції дає тепловий ефект:

$$\Delta H = \vec{E}_A - \overleftarrow{E}_A \quad (8.8)$$

Часто хід реакції схематично представляють у вигляді наступних енергетичних діаграм:

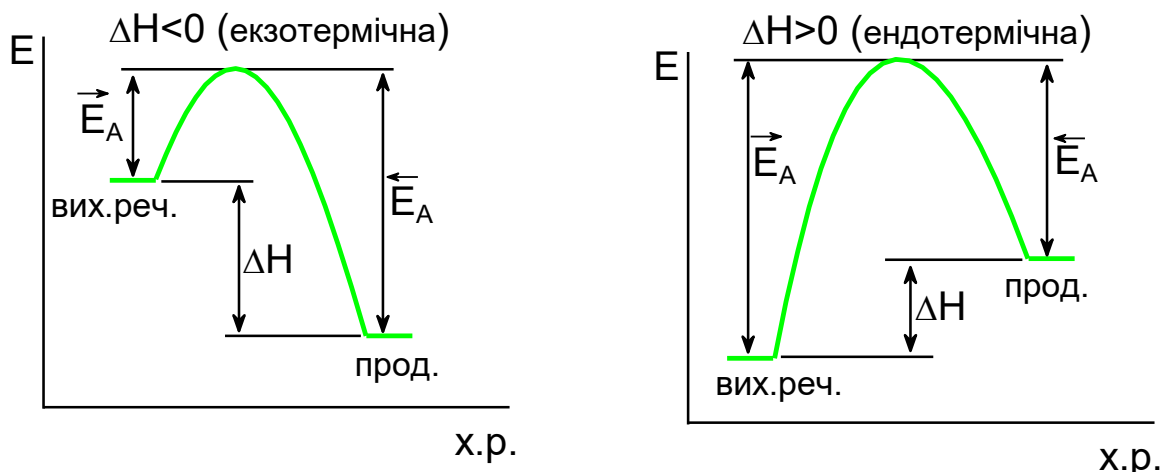


Рис. 8.2. Енергетичні діаграми для екзо- та ендотермічних реакцій.

Енергія активації являє собою мінімальний надлишок енергії в порівнянні з середньою енергією молекул (при даній температурі), який повинні мати молекули, щоб між ними в результаті зіткнення сталася хімічна взаємодія.

Розмірність енергії активації:

$$[E_A] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Молекули, які мають енергію рівну енергії активації називають *активними*.

Енергія активації є тим фактором, за допомогою якого відображається вплив природи реагуючих речовин на швидкість реакції. Останні ділять на:

- енергія активації мала (менше 40 кДж/моль). Швидкість такої реакції велика, наприклад йоні реакції в розчинах, які відбуваються практично миттєво.

- енергія активації велика (більше 200 кДж/моль). Швидкість таких реакцій мала, наприклад реакція синтезу аміаку при звичайних температурах.

- для більшості ж хімічних реакцій величина енергії активації знаходиться в межах 40-200 кДж/моль. Швидкість таких реакцій вважається середньою.

Нижче схематично наведено розподіл за кінетичними енергіями руху частинок Максвелла-Больцмана при трьох температурах. На рисунку показана

енергія активації реакції, в якій можуть брати участь рухомі частинки. Видно, що при температурі T_1 всі молекули мають енергію руху суттєво нижчу за E_A . Навіть якщо реакція буде термодинамічно можливою, її швидкість перебігу при T_1 буде мізерно низькою, близькою до нуля. Про таку реакцію можна сказати, що вона є кінетично неможливою. Наприклад, це реакція між O_2 і N_2 в повітрі при звичайних температурах. При T_2 вже невелика частка молекул може мати в момент зіткнення енергію більше E_A - можливе протікання реакції з деякою швидкістю. При T_3 переважна кількість зіткнень володіє енергією, що перевищує E_A (зелена штриховка) - реакція протікає швидко.

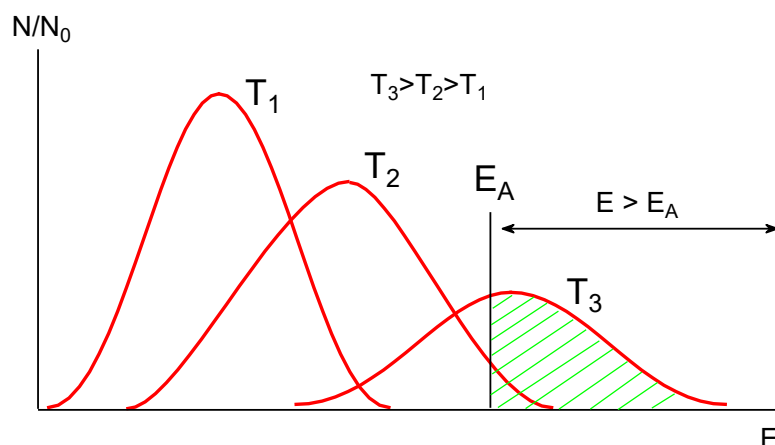


Рис. 8.3. Розподіл Максвелла-Больцмана за кінетичними енергіями руху частинок.

Аномальну залежність константи швидкості від температури виявляють деякі реакції третього порядку, а також ланцюгові і ферментативні реакції.

1) У реакціях третього порядку константа швидкості збуває з підвищенням температури:

2) Хід ферментативних реакцій може ускладнюватися денатурацією ферменту, тому ефективна константа швидкості при нагріванні спочатку зростає, а потім зменшується.

3) У ланцюгових екзотермічних реакціях можливе явище «теплого вибуху», при якому константа швидкості різко зростає, при температурі вище деякої межі, критичної температури ($T_{кр}$).

9. ТЕОРІЇ ХІМІЧНОЇ КІНЕТИКИ

9.1. Теорія активних зіткнень (ТАЗ)

Основні положення теорії активних зіткнень (зіткнень) сформульовані Сванте Арреніус в 1889 р

Теорія активних зіткнень є результатом застосування кінетичної теорії газів для опису кінетики молекулярних гомогенних реакцій.

Основні положення теорії:

1. Хімічна взаємодія може відбуватися тільки в результаті зіткнення частинок реагуючих речовин.

2. Для того, щоб зіткнення були активними, тобто призведуть до хімічного перетворення, енергія, якою володіють частинки в момент зіткнення, повинна перевищувати середню енергію молекул на величину, що перевищує, так звану, енергію активації.

3. Крім достатньої енергії, необхідно щоб частки, які зіштовхуються, (точніше їх реакційні центри) в просторі були орієнтовані одна відносно іншої строго певним чином.

Відповідно до теорії активних зіткнень швидкість бімолекулярний хімічної реакції:



дорівнює:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B$$

Загальна кількість зіткнень всіх молекул за 1 с в 1 м³ (z₀) становить:

$$z_0 = n_A n_B r^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \quad (9.1)$$

де $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ – приведена маса.

Число активних зіткнень (z_a) з урахуванням розподілу Максвелла-Больцмана становить:

$$z_a = n_A n_B r^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (9.2)$$

де k_B – константа Больцмана; m_A і m_B – маси молекул реагуючих речовин, r – сума радіусів r = (r_A + r_B)/2 цих молекул; N_A – стала Авогадро, E – істинна енергія активації хімічної реакції.

Константа швидкості, в свою чергу дорівнює:

$$k = \frac{N_A}{n_A n_B} z_0 \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (9.3)$$

звідси предекспоненційний множник в рівнянні Арреніуса набуває сенсу:

$$k_0 = \frac{N_A}{n_A n_B} z_0 = r^2 N_A \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \quad (9.4)$$

Порівняння останнього виразу з рівнянням Арреніуса дозволяє встановити фізичний зміст пред'експоненціального множника k₀, який пропорційний загальній кількості зіткнень всіх молекул в одиниці об'єму за одиницю часу.

Константа швидкості згідно ТАЗ, відповідно, дорівнює:

$$k = r^2 N_A \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (9.5)$$

Реакції для яких експериментально знайдені предекспоненційні множники з теорії ТАЗ збігаються з розрахованими, зустрічаються порівняно рідко. Найчастіше предекспоненційні множники, розраховані теоретично як для реакцій в газах, так і в розчинах, значно перевищують експериментальні значення. Це пов'язано зі спрощеним характером теорії активних зіткнень, яка вважає, що зіткнення між молекулами аналогічні зіткненням пружних куль. Для обліку просторових перешкод (необхідної взаємної орієнтації молекул в момент зіткнення), які знижують ймовірність перебігу елементарного акту реакції в рівнянні теорії ТАЗ вводять додатковий множник – стеричний (ентропійний) фактор (P):

$$k = P \cdot r^2 N_A \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (9.6)$$

Необхідно відзначити, що справжня енергія активації і експериментальна (ефективна) відрізняються на середню енергію теплового руху молекул:

$$E_A = E + \frac{1}{2} RT \quad (9.7)$$

Переваги ТАЗ:

Дозволяє пояснити порядок бі- і мономолекулярних реакцій, залежність швидкості реакції від температури, розкрити фізичний зміст предекспоненційного множника в рівнянні Арреніуса, розрахувати чисельні значення швидкостей реакцій.

Недоліки ТАЗ:

У ряді випадків спостерігається розбіжність експериментально отриманих і обчислених по ТАЗ величин швидкостей реакцій. ТАЗ не пояснює впливу на швидкість тиску, добавок інертних газів і інших чинників. Не дозволяє теоретично оцінити величину стеричного фактора.

9.2. Теорія активованого комплексу (ТАК)

Теорія теорії активованого комплексу запропонована Г. Ейрінгом і М. Поляни в 1935 р.

Інші назви теорії активованого комплексу: теорія перехідного стану (ТПС) або теорія абсолютних швидкостей реакцій.

Теорія активованого комплексу або перехідного стану заснована на тому, що елементарний акт взаємодії молекул складається в поступовій перебудові хімічних зв'язків, при якому початкова конфігурація атомів у вихідних

молекулах переходить в кінцеву у продуктів реакції при безперервному зміні міжатомних відстаней.

В теорії закладені такі припущення:

1. Молекулярна система, що рухається по поверхні потенційної енергії в напрямку продуктів реакції і досягла вершини бар'єру, неминуче перетворюється в продукти реакції.

2. Рух за шляхом реакції може бути описано в термінах класичної механіки без урахування квантових ефектів.

3. Елементарна реакція відбувається адіабатично, тобто без переходу на іншу поверхню потенційної енергії.

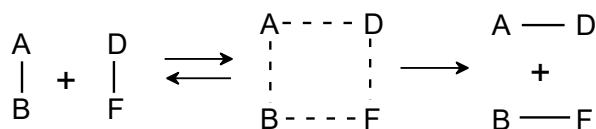
4. Елементарну реакцію представляють як мономолекулярний розпад активованого комплексу за схемою послідовної реакції.

Основне положення теорії: будь-яка хімічна реакція перебігає через утворення певного активного комплексу, який потім розпадається на продукти цієї реакції.

Згідно теорії відбувається наступна реакція:



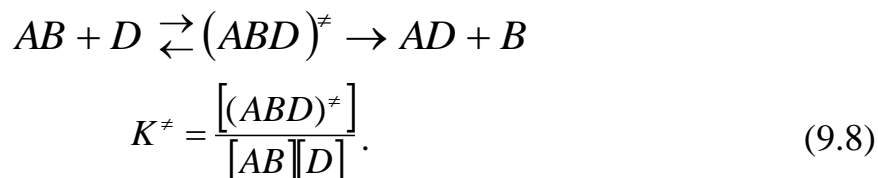
У відповідність з ТАК перебіг реакції можна представити у вигляді наступної схеми:



Спочатку існують молекули А-В і D-F, розташовані досить далеко один від одного. При цьому взаємодіють атоми, що входять до складу однієї і тієї ж молекули. Ці зв'язки досить міцні. Після наближення цих молекул виникають зв'язки між атомами, що входять до складу різних молекул, а колишні зв'язки стають слабшими. Надалі старі зв'язки ще більше слабшають і розриваються, а нові, навпаки, зміцнюються. В результаті відбувається перегрупування атомів і замість вихідних молекул утворюються молекули продуктів. Можна уявити собі, що в ході цієї реакції реагуючі молекули утворюють деякий малостійкий комплекс атомів А, В, D і F, який потім розпадається на молекули продуктів. Цей комплекс, в якому старі зв'язки між атомами ще не повністю розірвалися, а нові ще не цілком утворилися, називається **активним комплексом** або **перехідним станом**. На утворення активного комплексу необхідна енергія, яка рівна енергії активації. Той факт, що експериментальні значення енергії активації хімічних реакцій завжди значно менше енергії дисоціації відповідних речовин, підтверджує уявлення про те, що в ході реакції не відбувається повного розриву старих зв'язків.

Активним комплексом називається стан системи реагуючих речовин, якому відповідає найбільше значення енергії на шляху реакції. Додаткова енергія, необхідна для переходу системи з початкового стану в активний комплекс, являє собою енергію активації.

Згідно ТАК, передбачається, що між вихідними речовинами та активованим комплексом встановлюється рівновага з константою рівноваги K^\ddagger :



Активований комплекс розпадається з утворенням продуктів реакції. Швидкість його розпаду, а отже і швидкість утворення продуктів виключно велика, вона пропорційна числу перехідних станів, які руйнуються за одиницю часу в одиниці об'єму:

$$\mathcal{G} = P \cdot [(ABD)^\ddagger]. \quad (9.9)$$

Із статистичної термодинаміки випливає, що P залежить тільки від температури:

$$P = \frac{k_B T}{h}, \quad (9.10)$$

де k_B – константа Больцмана; T – абсолютна температура; h – стала Планка.

Таким чином, для сталої температури P має однакове значення для всіх перехідних станів, а швидкість будь якої хімічної реакції залежить тільки від концентрації активованих комплексів:

$$\mathcal{G} = \frac{k_B T}{h} [(ABD)^\ddagger]. \quad (9.11)$$

В свою чергу концентрація активованого комплексу визначається константою рівноваги:

$$[(ABD)^\ddagger] = K^\ddagger [AB][D],$$

звідки швидкість реакції буде дорівнювати:

$$\mathcal{G} = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger [AB][D].$$

В свою чергу, згідно закону діючих мас, швидкість реакції становить:

$$\mathcal{G} = k [AB][D].$$

Таким чином, константа швидкості пропорційна константі рівноваги:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (9.12)$$

В свою чергу виразимо K^\ddagger через стандартну енергію Гіббса утворення активного комплексу (ΔG_0^\ddagger):

$$K^\ddagger = \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right).$$

З урахуванням рівняння Гіббса-Гельмгольца ($\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T\Delta S_0^\ddagger$) отримуємо базове рівняння теорії активованого комплексу:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}}, \quad (9.13)$$

де ΔS_0^\ddagger - стандартна ентропія активації; ΔH_0^\ddagger - стандартна ентальпія (теплота) активації.

Якщо в реакцію вступає x молекул та утворюється при цьому один активований комплекс, то $\Delta n^\ddagger = 1 - x$. Таким чином x – молекулярність, а зв'язок E_A і ΔH_0^\ddagger буде мати вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta H_0^\ddagger &= E_A - x \cdot RT \\ E_A &= \Delta H_0^\ddagger + x \cdot RT \end{aligned} \quad (9.14)$$

Підставимо $\Delta H_0^\ddagger = E_A - x \cdot RT$ в рівняння (9.13), та введемо трансмісійний множник χ :

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^x e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}. \quad (9.15)$$

Таким чином, предекспоненційному множнику рівняння Арреніуса, згідно ТАК, відповідає наступний вираз:

$$A = \chi \frac{k_B T}{h} e^x e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}. \quad (9.16)$$

Рівняння ТАК зазвичай доповнюють множником χ , який називається *трансмісійним коефіцієнтом* або коефіцієнтом проходження. Він дорівнює частці активованих комплексів, що розпадаються на кінцеві продукти реакції. Для більшості реакцій трансмісійний коефіцієнт близький до одиниці. Для деяких реакцій, де полегшено процес перетворення активованого комплексу на продукти, трансмісійний коефіцієнт значно менше одиниці. Це, наприклад, спостерігається у реакціях, що перебігають з утворенням однієї частки при

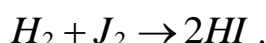
малих тисках. У однієї частки є більше можливостей знову потрапити до перехідного стану і після цього повернутися до початкового стану.

З урахуванням трансмісійного коефіцієнта основне рівняння теорії перехідного стану має наступний вигляд:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{R \cdot T}} \quad (9.17)$$

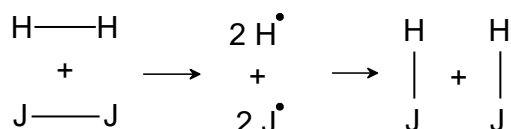
Ступінь компенсації

Розглянемо реакцію утворення HI в газовій фазі.



Утворення продукту може відбуватися за двома механізмами:

1. Через дисоціацію вихідних речовин на радикали з наступної їх рекомбінацією:



Сумарна енергія дисоціації вихідних речовин при цьому складає

$$\vec{E}_{\text{дис}} = \Delta H_{\text{дис}, H_2} + \Delta H_{\text{дис}, J_2} = 586,6 \text{ кДж / моль}$$

$$\leftarrow E_{\text{дис}} = 2\Delta H_{\text{дис}, HI} = 603,4 \text{ кДж / моль}$$

2. Через утворення активованого комплексу:

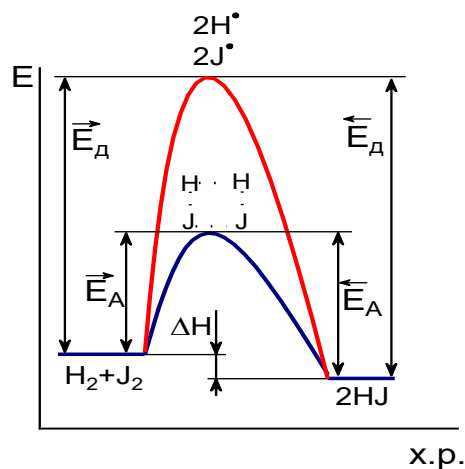
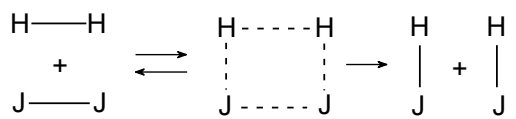


Рис. 9.1. Схематичні енергетичні діаграми реакції $H_2 + J_2 \rightarrow 2HI$ через утворення АК та через механізм дисоціації.

Ефективні енергії активації в прямому и зворотному напрямках для цієї реакції становлять:

$$\vec{E}_A = 167,6 \text{ кДж / моль}$$

$$\overleftarrow{E}_A = 184,4 \text{ кДж / моль}$$

Звідки тепловий ефект реакції за першим і другим механізмами становить:

$$\Delta H = 586,6 - 603,4 = 167,6 - 184,4 = -16,8 \text{ кДж / моль}.$$

Видно, що утворення активованого комплексу процес більш енергетично вигідний в порівнянні з повним розпадом молекул з руйнуванням хімічних зв'язків. Для більшості реакцій E_A менша за розрив найслабшого хімічного зв'язку.

Для кількісної оцінки цього явища використовують величину **ступеня компенсації χ** :

$$\chi = \frac{E_{disc} - E_A}{E_{disc}}. \quad (9.18)$$

Чим більш енергетично вигіднішим буде утворення АК, тим ближчим до одиниці буде **ступень компенсації**. При утворенні активованого комплексу енергія необхідна на розрив старих зв'язків частково компенсується енергією, що виділяється при утворенні нових зв'язків.

10. ОСОБЛИВОСТІ ЛАНЦЮГОВИХ РЕАКЦІЙ

Ланцюговими реакціями називаються хімічні процеси, що перебігають через велику кількість регулярно повторюваних елементарних реакцій за участю радикалів, атомів або інших активних часточок, які зникають і знову утворюються в елементарних стадіях.

Вільним радикалом називається нестійка частинка, що утворюється з молекули при розриві однієї або декількох хімічних зв'язків і має один або декілька неспарених електронів, що визначають високу хімічну активність радикалів (H^\bullet , Cl^\bullet , OH^\bullet , CH_3^\bullet та ін.).

В таких хімічних реакціях виникнення активної частинки ініціює велику кількість наступних перетворень внаслідок регенерації активної частинки в кожному наступному акті реакції. Тому віднесення ланцюгових реакцій до послідовних досить умовне, бо навіть суто механічний підрахунок кількості стадій засвідчує, що їх є значно більше, ніж у простої послідовної реакції.

Феномен ланцюгових реакцій досить поширений й охоплює важливі технологічні процеси, такі як реакції горіння і повільного окиснення в газовій фазі, реакції за участю насичених і ненасичених вуглеводнів, фотохімічні

реакції, реакції поділу ядер радіоактивних елементів тощо. Ланцюгові реакції мають низку інших особливостей.

Особливості ланцюгових реакцій:

- швидкість ланцюгової реакції в газовій фазі значною мірою визначається величиною співвідношення величини поверхні реакційного посуду до його об'єму s/V . Залежність швидкості реакції від величини цього співвідношення є першою ознакою ланцюгового характеру реакції;

- швидкість ланцюгової реакції дуже чутлива до наявності в реакційній суміші сторонніх речовин (домішок);

- швидкість ланцюгової реакції залежить від розміру, матеріалу і форми реакційної посудини.

Активні часточки, що утворюються на первинних стадіях зазвичай мають дуже велику реакційну здатність. Тому якщо ланцюгова реакція розпочалась, то як правило відбувається до тих пір, поки не зникнуть за якимись обставинами всі активні часточки.

Ланцюгові реакції включають кілька стадій:

1. *Стадія ініціювання* (зародження ланцюга). В цих стадіях утворюються первинні активні часточки.

Шляхів утворення активних частинок досить багато. Вони можуть утворюватися під дією світла, термічної дисоціації, електричного розряду, рентгенівського опромінення і т.ін. Активні частинки можуть утворюватися при дії на менш стійкі або стабільні речовини – *ініціатори* – високоенергетичного випромінювання або тепла. В результаті з них утворюються активні частинки, які дають початок кінетичним ланцюгам. Прикладом нестійких речовин, які часто використовують як ініціатори в реакції полімеризації ненасичених сполук, є пероксид бензоїлу та азоізобутиронітрил. Нагрівання до порівняно невеликих температур або опромінення призводить до їхнього розкладу з утворенням двох вільних радикалів. Ініціаторами можуть бути також деякі хімічно активні гази, які мають неспарений електрон, як то NO чи NO₂, або досить легко також дисоціюють на вільні атоми чи радикали.

2. *Розвиток або зростання ланцюга*. Ці стадії відбуваються за участі активних часточок. В елементарних реакціях вони як зникають так і утворюються нові. При чому такі стадії повторюються безліч разів.

3. *Обрив ланцюга*. У результаті перебігу елементарної реакції обриву ланцюга вільнорадикальні частинки зникають.



Деактивація може відбуватися в результаті зіткнення двох радикалів. Однак обрив ланцюга в результаті подвійних зіткнень відбувається рідко. Оскільки утворювана молекула має значну енергію, яку потрібно віддати іншій,

бажано важкій, частинці (наприклад, атомарний Рb є регулятором швидкості горіння кисень-бензинової суміші в двигуні внутрішнього згорання). Роль цієї частинки може виконувати стінка посудини, в якій відбувається процес. Обрив ланцюга також може відбуватися за рахунок *деактивації* активної часточки на стінках посудини. Цим пояснюється залежність швидкості реакції від матеріалу посудини. Так наприклад, відомо, що нанесення на стінки реактора парафіну збільшує швидкість ланцюгових реакцій.

Розрізняють *нерозгалужені* та *розгалужені* ланцюгові реакції.

10.1. Нерозгалужені ланцюгові реакції

Особливість нерозгалужених – що в ході реакції продовження ланцюга одна вільнорадикальна частинка породжує не більше, ніж один вільний радикал.

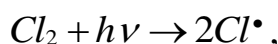
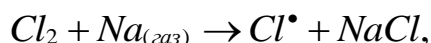
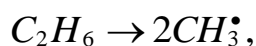
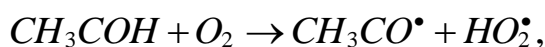


Як приклад нерозгалуженої ланцюгової реакції розглянемо реакцію взаємодії Cl_2 і H_2 на світлі (у темряві практично не взаємодіють).

На відміну від звичайних бімолекулярних реакцій фотохімічний синтез HCl має ту особливість, що в результаті поглинання одного кванта світла утворюється не дві молекули, а тисячі. Іншими словами, в результаті акту поглинання кванта світла відбувається “ланцюг” реакцій.

1. *Зародження ланцюга.* У суміші H_2 і Cl_2 у газоподібному стані молекули Cl_2 можуть частково дисоціювати на атоми.

Атомарний хлор – радикальна частка, може бути ініціатором ланцюгової реакції. Ініціювання може здійснюватися світлом, рентгенівським опромінюванням, термічною (тепловою) енергією, іонами або каталізаторами, при взаємодії зі сторонніми речовинами, стінками посудини і та ін.



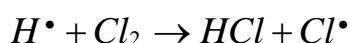
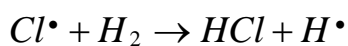
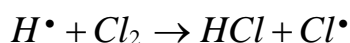
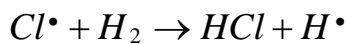
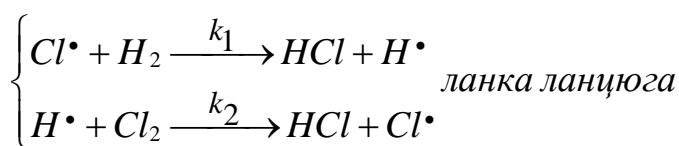
де $h\nu$ - квант світла.

Швидкість зародження ланцюга (\mathcal{G}_0) пропорційна концентрації Cl_2 :

$$\mathcal{G}_0 = k_0 \cdot C_{Cl_2}. \quad (10.1)$$

Константа швидкості реакції (k_0) залежить від інтенсивності освітлення.

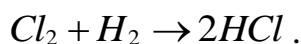
2. *Розвиток ланцюга* – це послідовність елементарних актів, що йдуть один за одним – циклів регенерації.



$$\mathcal{G}_1 = k_1 \cdot C_{Cl\cdot} \cdot C_{H_2} \quad (10.2)$$

$$\mathcal{G}_2 = k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{Cl_2} \quad (10.3)$$

Сумарна реакція в ланці ланцюга:



На цій стадії, що є *лімітуючою*, проміжні продукти реагують з вихідними речовинами. Стадія розвитку в ланцюгових реакціях повторюється багаторазово, що приводить до утворення великої кількості кінцевих і проміжних продуктів.

Сукупність послідовних реакцій продовження ланцюга, з багаторазового повторення якого складається ланцюговий процес, називається *довжиною ланцюга*.

В залежності від особливостей *стадії розвитку ланцюга* ланцюгові реакції розподіляються на 2 групи:

- *нерозгалужені* ланцюгові реакції, коли в процесі розвитку ланцюга число вільнорадикальних частинок у ланці ланцюга залишається постійним;

- *розгалужені* ланцюгові реакції, коли розвиток ланцюга йде зі збільшенням кількості вільнорадикальних частинок у ланці ланцюга.

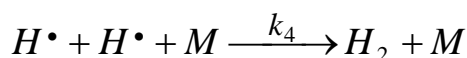
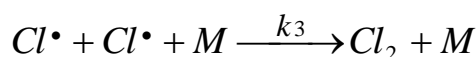
Середня довжина ланцюга (n) може бути також визначена із співвідношення:

$$n = \frac{\mathcal{G}}{\mathcal{G}_0}, \quad (10.4)$$

де \mathcal{G} – швидкість утворення продуктів реакції; \mathcal{G}_0 – швидкість зародження ланцюга.

Ланцюг має кінцеву довжину через наявність процесу обриву.

3. *Обрив ланцюга* може відбуватися в результаті зіткнення радикальних часток зі важкою частинкою або зі стінками реактора:



$$\mathcal{G}_3 = k_3 \cdot C_{Cl\cdot}^2 \cdot C_M$$

$$\mathcal{G}_4 = k_4 \cdot C_{H\cdot}^2 \cdot C_M . \quad (10.5)$$

На цій стадії відбувається остаточна втрата проміжних продуктів або їх руйнування. Внаслідок цього реакція припиняється. Швидкість цієї стадії залежить від концентрації «важких» часточок M в об'ємі.

Якщо дезактивація відбувається на стінках реактора, то кінетичні рівняння будуть мати вигляд:

$$\mathcal{G}_3 = k_3 \cdot C_{Cl\cdot}^2 , \quad (10.6)$$

$$\mathcal{G}_4 = k_4 \cdot C_{H\cdot}^2 . \quad (10.7)$$

З огляду на складність механізму ланцюгових реакцій, їхню швидкість не можна точно виразити за допомогою одного рівняння з фіксованими стехіометричними коефіцієнтами. Це пов'язано насамперед з тим, що ланцюговим реакціям властивий змінний кінетичний порядок. Крім того, в результаті реакції обриву ланцюга можуть утворюватися деякі побічні речовини. Оскільки співвідношення між вихідними речовинами і продуктами хімічної реакції складні, то при визначенні швидкості треба точно зазначити компонент, за яким вона визначається. Однак при великих довжинах кінетичного ланцюга швидкості ланцюгової реакції за окремими компонентами практично не відрізняються і реакцію тоді можна описати одним стехіометричним рівнянням. Оскільки кожен акт зародження ланцюга зумовлює появу n ланок вихідної речовини, то швидкість ланцюгової реакції буде дорівнювати добутку швидкості зародження ланцюга і його довжини. Тобто основними факторами, які визначають швидкість ланцюгової реакції, є:

- наявність у реакційній суміші речовин, здатних при розкладенні утворювати вільні радикали або атоми;
- дія високоенергетичного випромінювання (світло, іонізуюче випромінювання), великих механічних навантажень, ультразвуку та ін.;
- наявність у реакційній суміші інгібіторів;
- форма і фізичні розміри реактора та матеріал, з якого він виготовлений.

Зазвичай кінетичний аналіз ланцюгових реакцій проводять на основі принципу квазістаціонарності. А саме використовують метод стаціонарних концентрацій Боденштейна.

Наприклад, процес синтезу HCl можна описати п'ятьма рівняннями:

$$\mathcal{G}_0 = k_0 \cdot C_{Cl_2}$$

$$\mathcal{G}_1 = k_1 \cdot C_{Cl\cdot} \cdot C_{H_2} \quad \mathcal{G}_2 = k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{Cl_2}$$

$$\mathcal{G}_3 = k_3 \cdot C_{Cl\cdot}^2 \quad \mathcal{G}_4 = k_4 \cdot C_{H\cdot}^2$$

При досить довгому ланцюзі, тобто починаючи з деякого часу t , швидкість реакції за H_2 (\mathcal{G}_1) повинна дорівнювати швидкості реакції за Cl_2 (\mathcal{G}_2).

Виходячи із методу *квазістаціонарних концентрацій Боденштейна* концентрація радикалів дуже мала, та практично не змінюються у часі $C_{Cl\cdot}$ та $C_{H\cdot} \approx const$. Для $H\cdot$ можна записати:

$$\frac{dC_{H\cdot}}{dt} = \mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2 \approx 0,$$

$$\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_2,$$

$$k_1 \cdot C_{Cl\cdot} \cdot C_{H_2} = k_2 \cdot C_{H\cdot} \cdot C_{Cl_2}$$

$$C_{H\cdot} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{C_{H_2}}{C_{Cl_2}} C_{Cl\cdot}$$

В свою чергу для $Cl\cdot$ можна записати:

$$\frac{dC_{Cl\cdot}}{dt} = \mathcal{G}_0 - \mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2 - \mathcal{G}_3 \approx 0$$

так як $\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_2$, то $\mathcal{G}_0 = \mathcal{G}_3$;

$$C_{Cl\cdot} = \left(\frac{k_0}{k_3} \cdot C_{Cl_2} \right)^{1/2}$$

$$C_{H\cdot} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{C_{H_2}}{C_{Cl_2}} \left(\frac{k_0}{k_3} \cdot C_{Cl_2} \right)^{1/2}$$

Таким чином, для *нерозгалужених ланцюгових реакцій* в результаті елементарних стадій, що складають ланку ланцюга, утвориться і зникне рівне число радикалів.

Загальна швидкість реакції становить:

$$\begin{aligned} \mathcal{G} &= \frac{dC_{HCl}}{dt} = -\frac{dC_{Cl_2}}{dt} = -\frac{dC_{H_2}}{dt} = \mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2 = k_1 \cdot C_{Cl} \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot C_H \cdot C_{Cl_2} = \\ &= k_1 \cdot \left(\frac{k_0}{k_3} \cdot C_{Cl_2} \right)^{1/2} \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{C_{H_2}}{C_{Cl_2}} \left(\frac{k_0}{k_3} \cdot C_{Cl_2} \right)^{1/2} \cdot C_{Cl_2} = \\ &= 2k_1 \cdot \left(\frac{k_0}{k_3} \right)^{1/2} \cdot C_{Cl_2}^{1/2} \cdot C_{H_2} \end{aligned}$$

$$2k_1 \cdot \left(\frac{k_0}{k_3} \right)^{1/2} = K$$

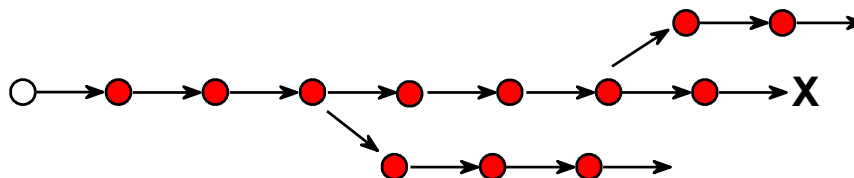
$$\mathcal{G} = K \cdot C_{Cl_2}^{1/2} \cdot C_{H_2}$$

Виходячи із кінетичного рівняння, яке було одержано з використанням методу стаціонарних концентрацій Боденштейна, нерозгалужена ланцюгова реакція $Cl_2 + H_2 \rightarrow 2HCl$ має загальний дрібний порядок $n=1,5$, в свою чергу порядок за H_2 є першим, а за Cl_2 дрібним 0,5.

10.2. Розгалужені ланцюгові реакції

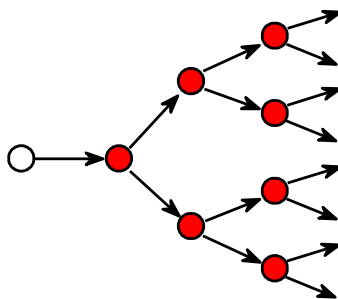
В результаті перебігу одного елементарного акту деяких ланцюгових реакцій утворюються дві частинки або більше. Такі процеси характеризують як розгалужені ланцюгові реакції. В цьому випадку кількість активних центрів у початковий період зростає лавиноподібно. Подібно збільшується швидкість реакції. Коли концентрація вихідних речовин зменшиться, то швидкість починає спадати згідно з основним постулатом хімічної кінетики. Розрізняють два види розгалужених реакцій – з густорозгалуженими та рідкорозгалуженими ланцюгами.

Якщо розгалуження відбувається не в кожному елементарному акті, то така реакція належить до ланцюгових процесів з *рідкорозгалуженим ланцюгом* або називають *розгалуженими ланцюговими реакціями*. Прикладом реакції цього типу є реакція окиснення водню при високих тисках і температурі $500^{\circ}C$.



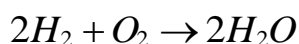
Густорозгалужені ланцюги виникають тоді, коли в одному елементарному акті хімічного перетворення утворюються два радикали або атоми з неспареними електронами. Такі процеси мають назву «*суцільно розгалужені ланцюгові реакції*». Радикали утворюються при взаємодії з молекулами в

основному стані. Прикладом реакції з густорозгалуженими ланцюгами є та сама реакція окиснення водню, але при низькому тиску і температурі 900°C .

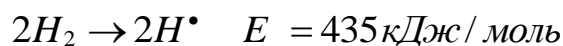


Прикладами розгалужених процесів також можуть слугувати ядерні реакції або численні реакції окиснення: $\text{H}_2 + \text{O}_2$; $\text{PH}_3 + \text{O}_2$; $\text{Si}_4 + \text{O}_2$ та ін. У цих випадках механізм реакції ускладнюється за рахунок появи додаткової стадії – розгалуження ланцюга.

Розглянемо розгалужені ланцюгові процеси на прикладі реакції окиснення водню:

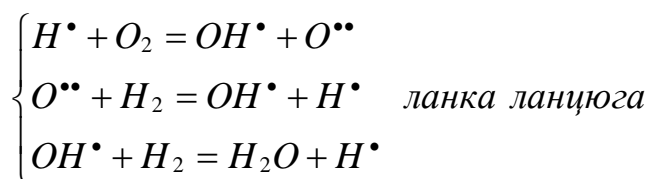


1 стадія. Зародження ланцюга:



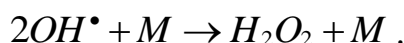
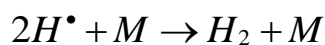
Реакція частково перебігає за другим рівнянням при наявності у вихідній воднево-кисневій суміші пари води.

2 стадія. Розгалуження (продовження) ланцюга:



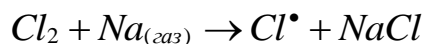
Атом кисню має два валентних неспарених електрони на $2p_y$ і $2p_z$ – орбіталях. На кожен вихідний радикал H^{\bullet} у ланці ланцюга виходить два радикали H^{\bullet} та один радикал OH^{\bullet} .

3 стадія. Обрив ланцюга:



Швидкість ланцюгової реакції може бути значно збільшена при дії малих добавок речовин, здатних утворювати радикали і збільшувати швидкість зародження ланцюгів.

Наприклад, при додаванні до суміші водню і хлору, що знаходиться в темряві (відсутність фотоактивації), невеликої кількості пари натрію, починається бурхлива взаємодія вихідних речовин внаслідок ініціювання ланцюгової реакції радикалами Cl^{\bullet} , що з'являються в процесі:



Атом натрію має один валентний неспарений електрон на 3s-орбіталі.

Додавання спеціальних речовин (сповільнювачів або інгібіторів) приводить до обриву ланцюгів і сильному уповільненню або повній зупинці ланцюгової реакції. Наприклад, додаванням антидитаційних домішок в бензин (тетраетил свинець, метил-третбутиловий етер та ін.) регулюють швидкість горіння кисень-бензинової суміші в циліндрах двигунів внутрішнього згорання для зменшення вірогідності виникнення або повного виключення **детонації** (горіння з надвисокою, швидкістю – *вибух* або *ланцюговий спалах*).

В розгалужених реакціях повна відсутність реакції може змінитися на вибухове проходження процесу. Різке збільшення швидкості реакції в результаті прогресуючого наростання концентрації вільних радикалів при постійній температурі називається **ланцюговим спалахом**. Ланцюговий спалах це характеристика, притаманна всім розгалуженим ланцюговим реакціям.

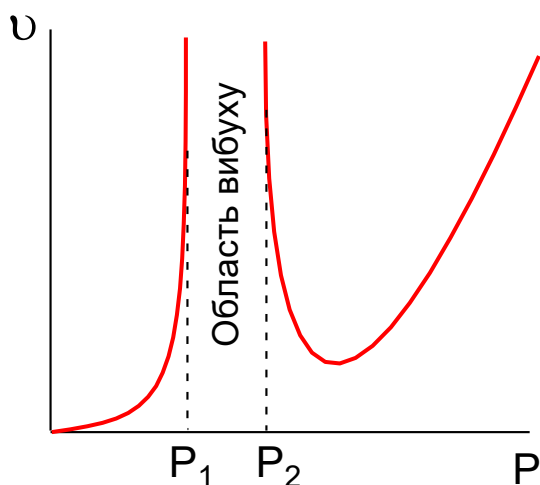


Рис. 10.1. Залежність швидкості ланцюгових реакцій від тиску

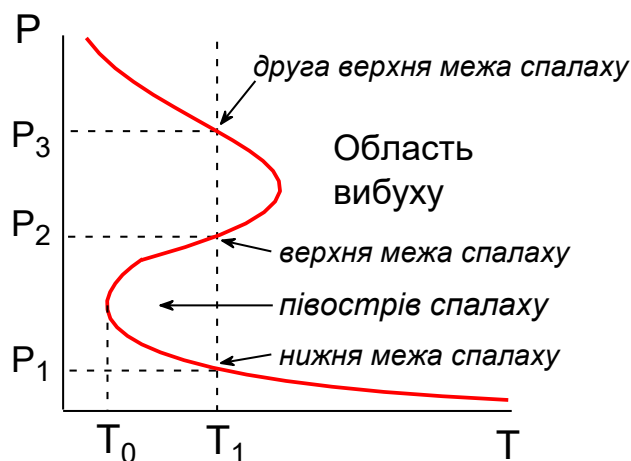


Рис. 10.2. Вплив температури на межі спалаху

Ланцюгові реакції мають ту особливість, що протягом перебігу таких процесів їхня швидкість може досить різко змінюватися навіть при незначній зміні умов. Такі явища в хімічній кінетиці називають *граничними* або

критичними явищами. Причина різкої зміни сумарної швидкості ланцюгової реакції криється у зміні співвідношення швидкостей елементарних реакцій розгалуження і обриву. Стаціонарний режим устанавлюється тоді, коли швидкість обриву ланцюга перевищує швидкість його розгалуження, тобто швидкість реакції загалом незначна. Коли ж швидкість елементарної реакції розгалуження більша від швидкості обриву, то відбувається лавиноподібне наростання кількості активних частинок (вільних радикалів) і, як результат, реакція самоприскорюється, закінчуючись ланцюговим **вибухом** (або **спалахом** чи **самозапалюванням**) реакційної суміші. Перехід від умови стаціонарності може відбуватися при незначних змінах тиску, температури, складу чи об'єму реакційної суміші, а також стану стінок реактора. Значення параметра, при якому відбувається перехід від одного режиму до іншого, найчастіше це тиск і температура, називають *межею спалаху*. Існує *верхня* (P_2) і *нижня* (P_1) *межа самозапалювання* або вибуху. Нижче температури T_0 *самозапалювання* не настає ні за яких тисків.

Ланцюговий спалах простежується тільки всередині так званого **півострова спалаху**, який обмежується певною температурою і тиском. За його межами реакція відбувається повільно або ж припиняється взагалі. Досягнути зони спалаху можна при підвищенні температури, або при зниженні тиску, що на перший погляд видається дивним. Тому Боденштейн спершу вважав ці спостереження помилковими. Лише значно пізніше Хіншельвуд виявив верхню межу спалаху, тоді діаграма самозапалювання набула завершеного вигляду.

Однак навіть в області спалаху швидка реакція починається не відразу, а через деякий час, який називають *періодом індукції*. Його тривалість для реакції окиснення водню становить десятки долі секунди. Строгіше період індукції характеризує час, протягом якого концентрація проміжного продукту (активних центрів реакції) збільшується в e кількість разів. На практиці періодом індукції вважають умовну величину – час, протягом якого швидкість процесу переходить від незначної не вимірювальної величини до значно більшої, яку вже можна виміряти.

Для нижньої межі особливе значення мають обриви на стінках посудини. Тому нижня межа самозапалювання залежить від матеріалу і розмірів реактора, але практично не залежить від температури.

Верхня ж межа самозапалювання практично не залежить від форми реактора, але значно змінюється з температурою і присутністю домішок.

Експериментальний досвід довів, що для деяких систем, наприклад, для реакції окиснення H_2S , існує також *третья межа спалаху* (P_3), після переходу до якої знову починається інтенсивне самозапалювання в результаті розвитку розгалужених ланцюгових процесів. Це можливо в тих випадках, коли на стінках реактора замість обриву ланцюгів відбувається утворення нових радикалів у результаті реакцій вільних радикалів з адсорбованими молекулами. Інша можливість полягає в тому, що при високих тисках стають можливими потрійні співударя, які призводять до зародження ланцюга. Однак найчастіше

третя межа має суто теплову природу, тобто пов'язана з так званим тепловим вибухом або тепловим спалахом.

11. ОСОБЛИВОСТІ ФОТОХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ.

1727 року німецький лікар Йоганн Шульц довів, що саме світло, а не тепло, змушує солі срібла темніти. У 1826 французький природознавець і винахідник Жозеф-Нісефор Ньепс отримав перше стійке фотографічне зображення, що зберіглося. Французький художник, хімік та винахідник Луї Жак Дагер продовжив роботи з удосконалення фотографічного процесу, почав активно використовувати солі срібла і в 1835 році виявив, що негатив набагато швидше проявляється під впливом ртутних парів. Зображення, отримані за методикою Дагера стали називатися дагеротипами. У 1873 році німецький фотограф Герман Фогель відкрив явище фотосенсибілізації. Треба зазначити, що ті часи для фотографії використовували фотоемульсії на основі галогенідів срібла, які були чутливі до синіх, фіолетових та ультрафіолетових складових спектру світла, лише злегка чутливі до зеленого і практично нечутливі до решти спектру. Відкриття Фогеля дозволило додати чутливості до зеленого, жовтого, помаранчевого і навіть червоного спектру, що дало можливість також істотно підвищити світлочутливість фотоматеріалів в цілому. Наведений короткий екскурс є передісторією виникнення фотографії та самостійного розділу науки - **фотохімії**.

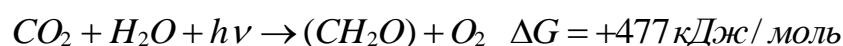
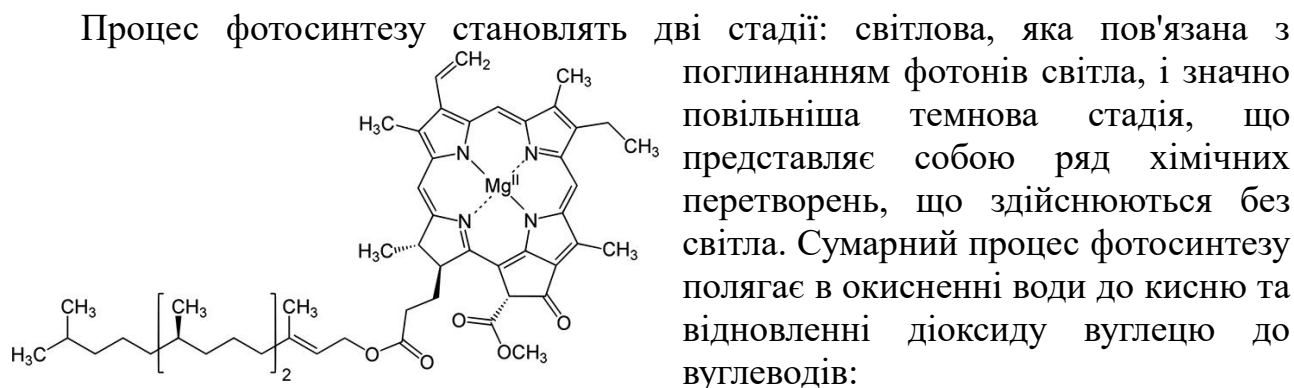
Фотохімія вивчає властивості і хімічні перетворення атомів і молекул у стані електронного збудження, до якого вони переходять у результаті впливу електромагнітного випромінювання.

Фотохімічні (тобто спричинені дією світла) перетворення можна розглядати в загальному контексті взаємодії світла з речовиною. Коли потік квантів від джерела електромагнітного випромінювання падає на речовину, то, залежно від її природи і фазового стану, можливе відбиття світла, його заломлення, розсіювання та поглинання. З погляду хіміка, найважливішими є два останні випадки. Саме їх покладено в основу абсорбційної та раманівської спектроскопії, турбідиметрії та нефелометрії тощо. Якщо говорити про суттєві зміни речовини, з якою взаємодіє світло, то зрозуміло, що перетворення у ній може зумовити лише та частина світлового потоку, яку вона поглинула.

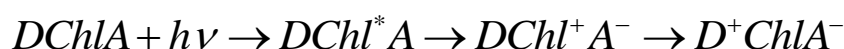
Фотохімічні реакції називаються *фотолізом*, вони можуть відбуватися у твердих, рідких і газоподібних тілах. Фотохімічні реакції виникають під впливом видимого світла, інфрачервоних і ультрафіолетових променів з довжиною хвилі від 100 до 1000 нм. Енергія цих квантів дорівнює від 120 до 1200 кДж/моль.

Фотохімічні реакції досить різноманітні за своїм механізмом. Вони можуть бути одностадійними (фотоізомеризація) і багатостадійними, складними процесами.

Під дією світла можуть йти процеси, що супроводжуються збільшенням енергії Гіббса і приводять до утворення продуктів у концентраціях, що набагато перевищують рівноважні, тобто термодинамічно «заборонені». До них, наприклад, відноситься фотосинтез, який є найважливішою реакцією для живого Землі. Ця фотохімічна реакція протікає у рослинах за участю хлорофілу. Структура молекули хлорофілу наведена нижче:



Перебіг даного окисно-відновного процесу (пов'язаного з перенесенням електронів) можливе завдяки наявності в реакційному центрі хлорофілу Chl донора D та акцептора A електронів; перенесення електронів відбувається внаслідок фотозбудження молекули хлорофілу:



Заряджені частинки D^+ і A^- , що виникають в даному процесі, беруть участь у подальших окисно-відновних реакціях темної стадії фотосинтезу.

Фотохімічні природні реакції протікають при нормальних температурах і тисках, на відміну від багатьох технологічних процесів, що вимагають істотних витрат енергії. Причина полягає в принципово різному механізмі фото і термічної активації.

1. При поглинанні кванта світла молекула поглинає на порядок більшу кількість енергії, ніж при зіткненні. Підсилюється обертальний рух молекул або коливання атомів і атомних груп, що приводить до порушення електронів зовнішніх оболонок атомів і появи активних часток.

2. При термічній активації теплова енергія розподіляється між усіма молекулами, тоді як поглинання світлової енергії молекулами відбувається селективно, тобто енергію здобувають тільки ті молекули, в яких різниця основного і збудженого рівня відповідає енергії 1 світлового кванта.

4. Перехід молекули з основного електронного стану в збуджений, звичайно супроводжується зміною її ядерної конфігурації. Поглинання квантів електромагнітного випромінювання з різною довжиною хвилі (λ) приводить до зміни геометрії однієї і тієї ж молекули.

Фотохімічне перетворення зазвичай є багатостадійний складний процес в якому можна виділити дві головні стадії: початковий акт поглинання кванту і первинне фотохімічне перетворення (первинні процеси) і вторинну реакцію, так звані світлові і темнові стадії. Причому енергія поглинутих речовиною фотонів повинна бути достатньою для збудження електронних рівнів частинок. Іншими словами, енергія квантів повинна бути співмірною з енергією ковалентних зв'язків. Тільки за цієї умови можливий розрив зв'язків у частинках, з яких складається речовина. При малих енергіях фотонів можуть збуджуватись тільки обертальні чи коливальні енергетичні рівні.

Кількісною характеристикою ефективності перебігу фотохімічних реакцій є загальний **квантовий вихід** (γ), він показує скільки в середньому утвориться молекул продуктів реакції або зникне молекул вихідних речовин при поглинанні реакційною системою **одного кванту** світла:

$$\gamma = \frac{N_M}{N_\phi} \quad (11.1)$$

де N_M – число частинок речовини, які зазнали змін у результаті поглинання світла (розклалися або утворились під час реакції); N_ϕ – кількість поглинутих реакційною системою квантів світла.

При цьому кількість енергії, що поглинається 1 молекулою, або енергія одного поглиненого кванта (фотона) дорівнює:

$$E_1 = h\nu = h \frac{C}{\lambda} \quad (11.2)$$

де ν – частота опромінювання, с^{-1} або Гц; C – швидкість світла ($3 \cdot 10^8$ м/с); h – постійна Планка ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); λ – довжина хвилі, м.

Число квантів (N_ϕ), що потрапило до реакційного середовища:

$$N_\phi = \frac{E}{h\nu} = \frac{E\lambda}{hC} \quad (11.3)$$

де E – кількість променистої енергії частотою ν , що потрапила до реактора, Дж.

Число молекул (N_M), що прореагували при опроміненні реактора, дорівнює:

$$N_M = n \cdot N_A = \frac{g}{M} N_A \quad (11.4)$$

де n – кількість речовини що утворилася або зникла при перебігу фотохімічної реакції, моль; g – маса речовини що утворилася або зникла з молекулярною масою M ; N_A – постійна Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$).

Таким чином, знаючи енергію та частоту опромінювання, масу речовини, що утворилася можна розрахувати квантовий вихід реакції:

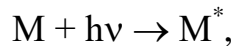
$$\gamma = \frac{h\nu}{E} \frac{gN_A}{M} \quad (11.5)$$

Квантовий вихід (γ) залежить від концентрації, тиску, наявності інертних домішок, від інтенсивності світлового потоку, від енергії опромінення ($h\nu$), від температури, від розмірів посудини і матеріалів стінки посудини.

11.1. Стадії фотохімічних процесів.

Початковий акт поглинання кванту.

При поглинанні світла відбувається *первинна реакція* (фотохімічна активація) і молекула переходить у збуджений стан:



де M^* - збуджений стан молекули; $h\nu$ - квант світла.

Ця стадія характеризується квантовим виходом $\gamma=1$.

Первинний фотохімічний процес.

До первинного фотохімічного процесу часто долучають також і *початковий акт поглинання кванту* світла. Ця стадія характеризується первинним фотохімічним виходом.

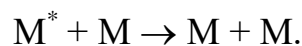
Первинні перетворення електроннозбуджених частинок не припиняються відразу ж після акту поглинання світла і їх важко розділити в часі. Подальші перетворення збудженої частинки можуть бути такими:

а) Флуоресценція, тобто швидке випускнення світла і перехід у вихідний електронний стан:



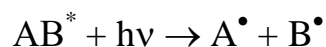
При цьому $\nu_f \leq \nu$, частота світла, що випускається, менше або дорівнює частоті світла, що поглинається в первинному процесі.

б) Дезактивація при співударі відповідно з однотипними частинками, частинками другої речовини, а також на стінці реактора:

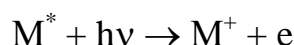


При цьому молекула віддає надлишкову енергію шляхом випромінювання або перетворення її в теплоту.

в) Пряма спонтанна дисоціація молекул на атоми або радикали чи дисоціація, індукована зіткненням:



г) Іонізація молекул або атомів з вибиванням (відділенням) електрона (фотоефект):



д) Реакція з іншими молекулами:



Чим довше у часі існує активована молекула або активована часточка, тим з більш високим квантовим виходом буде перебігати дана фотохімічна реакція.

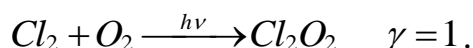
Вторинні реакції.

До вторинних, так званих темнових процесів (їх перебіг не потребує світла) слід віднести: рекомбінацію; неланцюгові та ланцюгові реакції

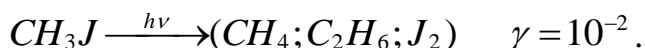
За законом фотохімічної еквівалентності, кожен поглинений фотон викликає фотохімічне збудження однієї молекули. Це означає, що теоретично первинний квантовий вихід завжди дорівнює 1. Але для всього процесу може сильно відрізнятись від 1 внаслідок розвитку вторинних процесів. Тому квантовий вихід зазвичай є основним показником класифікації фотохімічних процесів.

Згідно до Герасимова, всі фотохімічні реакції можна поділити на 4 групи:

1. З квантовим виходом рівним (близьким) одиниці ($\gamma=1$):

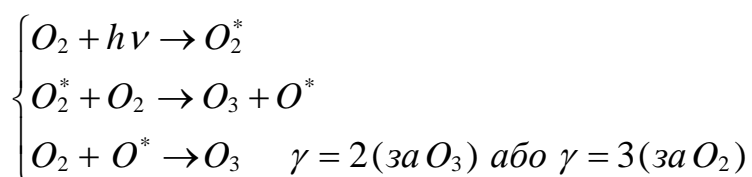
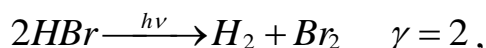


2. З квантовим виходом меншим за одиницю ($\gamma < 1$). Внаслідок нестабільності активованих часточок (короткого часу існування) велика доля квантів не бере участі в утворенні продуктів реакції:



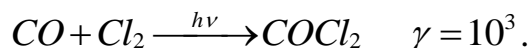
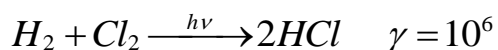
3. До процесів з $\gamma < 1$ відносять реакції в газах при низькому тиску. При цьому відбувається зменшення утворених в первинних процесах збуджених часточок за рахунок переходу енергії в теплоту при їх дезактивації шляхом випускнення світла. При більш високих тисках така дезактивація відбувається рідше, так як в цьому випадку часточки будуть частіше стикатися одна з одною. До цієї групи також відносять багато реакцій в розчинах. В цьому випадку основною причиною зменшення квантового виходу є рекомбінація утворених при фотодисоціації активних часточок. Молекули розчинника ж полегшують цей процес відіграючи роль третьої частинки, і приймаючи надлишок енергії.

4. З квантовим виходом більшим за одиницю ($\gamma > 1$):



5. З квантовим виходом значно більшим за одиницю ($\gamma \gg 1$). Такі фотохімічні реакції перебігають за ланцюговим механізмом де квант світла

створює первинну збуджену часточку, яка далі зароджує ланцюг (вторинна або темнова реакція):



Досить часто частинки, що поглинули квант світла і перейшли у збуджений електронний стан, не зазнають хімічних змін, проте дезактивуються, повертаючись назад в основний стан. Серед шляхів дезактивації збуджених частинок можна виділити два головні, а саме променеву та безпроменеву дезактивацію. В останньому випадку участь збуджених частинок у фотохімічній реакції часто зводиться до перенесення енергії. Перенесення електронної енергії – це процес, в якому збуджена в результаті поглинання випромінювання частинка (донор) повертається до основного стану з одночасною передачею енергії електронного збудження частинці-акцептору. Такі процеси за участю збудженої донором частинки належать до так званих *сенсibiliзаційних процесів*, а частинку донора називають *фотосенсибілізатором*.

Інші шляхи дезактивації збуджених частинок супроводжуються випромінюванням квантів світла, тобто відбувається їхня променева дезактивація – *люмінесценція*. Прикладом променевої дезактивації є процеси *фотолюмінесценції* – випромінювання, емітоване атомами або іншими частинками в результаті переходу в основний електронний стан зі збудженого стану, в якому вони перебували внаслідок абсорбції фотонів з відповідною енергією. Після збудження частинки самочинна емісія простежується певний час ($\geq 10^{-11}$ с), тривалість якого визначається середнім часом життя частинок у збудженому стані. Фотолюмінесценцію, яка виникає в результаті переходів між електронними станами з однаковою мультиплетністю, називають *флуоресценцією*. В цьому випадку частота випромінюваного кванта є практично такою самою як і поглинутого світла при переході частинки у збуджений стан. Термін “флуоресценція” походить від назви речовини, для якої це явище вперше було помічено, а саме CaF_2 .

Фосфоресценцією називають фотолюмінесцентні процеси, коли випромінювання кванта світла відбувається в результаті переходів між електронними станами різної мультиплетності. Прямий перехід заборонений квантово-механічними правилами відбору. Тому перехід частинки з електроннозбудженого в основний стан відбувається через проміжний метастабільний стан у результаті інтеркомбінаційного розсіювання. Найчастіше це триплетний стан, час життя частинки в якому, залежно від її природи, температури та середовища, може становити до декількох секунд. Відповідно довжина хвилі випромінюваного світла у випадку фосфоресценції є більшою від хвилі поглинутого, а її тривалість значно перевищує флуоресценцію. Фосфоресценція властива речовинам у твердому стані, зокрема сильно вираженими фосфоресцентними властивостями володіють сульфідні

лужноземельних елементів. Крім фотохімічного шляху, генерування частинок у збудженому стані (з можливою наступною їхньою променевою дезактивацією) може відбуватися також у результаті інших фізико-хімічних процесів. Залежно від шляхів збудження, крім фотолюмінесценції (джерело енергії збудження – світло), виділяють електролюмінесценцію (електричне поле), триболюмінесценцію (в результаті дії механічних навантажень), катодолюмінесценцію (пучок електронів) тощо. Особливої уваги заслуговує *хемілюмінесценція* – емісія світла, коли частинки у збудженому стані генеруються внаслідок проходження хімічних перетворень. Свічення внаслідок окиснення жовтого фосфору або люмінолу, під час гниття деревини деяких порід, які містять певні форми бактерій, окиснення люциферину у світлячках тощо – це все приклади хемілюмінесценції. Хемілюмінесценція простежується у всіх агрегатних станах.

У фотохімічній, як і у звичайній кінетиці, недостатньо загальних міркувань про зміни, які відбуваються в системі. Тому їх задають певною схемою фотохімічного перетворення, згідно з якою проводять кінетичний аналіз. Кінетику фотохімічних реакцій описують звичайними диференціальними рівняннями, що виражають закон діючих мас.

Єдина відмінність від звичайних реакцій з термічним збудженням полягає в тому, що швидкість первинних фотохімічних процесів не залежить від концентрації вихідної речовини, а визначається тільки інтенсивністю світла.

11.2. Закони фотохімії

Загальні закономірності фотохімічних реакцій описують такими законами:

- Хімічне перетворення речовини може викликати тільки те світло, що цією речовиною поглинається (**перший закон фотохімії** Гроттгуса–Дрепера, 1830 рік)
- Кількість фотохімічно перетвореної речовини пропорційна до енергії абсорбованого світла (**другий закон фотохімії** Вант-Гоффа, 1904 рік).
- Кожен поглинений квант світла в первинному акті викликає зміну тільки однієї молекули (**третій закон фотохімії** Штарка-Ейнштейна або закон фотохімічної еквівалентності, 1912 рік).

Зміною вважають не тільки збудження часточок, яке закінчується хімічним перетворенням, а й процеси збудження частинок, які належать до фізичних процесів без хімічного перетворення.

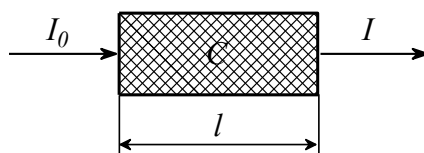
Закон Штарка-Ейнштейна означає, що частинка, поглинувши квант світла і перейшовши у збуджений електронний стан, не може поглинути другий квант, попередньо не втративши одержаної раніше надлишкової енергії.

Фотохімічні процеси відрізняються значно меншою залежністю швидкості реакції від температури. Це пояснюється тим, що за рахунок поглинання кванту світла реагуючі частинки набувають значної реакційної здатності, і температура

може змінити її дуже незначно. Також фотохімічні процеси відрізняються високою селективністю.

7.3. Кінетика фотохімічних реакцій.

Кількість світлової енергії, яка пройшла через систему, розраховують за законом Бугера-Ламберта-Бера:



$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon Cl}, \quad (11.6)$$

де I_0 – інтенсивність світлового потоку, що потрапляє до реакційного середовища; I – інтенсивність світлового потоку після взаємодії з реакційним середовищем товщиною l (тобто, інтенсивність світла, що пройшла шлях l); ε – молярний коефіцієнт поглинання (коефіцієнт екстинкції); C – молярна концентрація речовини, що взаємодіє з випромінюванням.

Для кількісного опису поглинання середовищем опромінювання використовують показник оптичної густини A :

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{10} Cl = A \quad (11.7)$$

де ε_{10} – десятковий молярний коефіцієнт поглинання

Кількість світлової енергії, поглиненою системою в одиницю часу, за законом Бугера-Ламберта-Бера становить:

$$E = I_0 - I = I_0(1 - e^{-\varepsilon Cl}). \quad (11.8)$$

Користуючись другим законом фотохімії, запишемо кількість енергії яку поглинув 1 моль речовини:

$$E_M = N_A \cdot h\nu. \quad (11.9)$$

Кількість речовини, що вступає в фотохімічну реакцію в одиниці об'єму за одиницю часу (швидкість реакції при $\gamma=1$) буде дорівнювати:

$$\mathcal{Q}_0 = \frac{E}{E_M} = \frac{E}{N_A \cdot h\nu}, \quad (11.10)$$

де E – енергія, що поглинулася за одиницю часу одиницею об'єму реакційного середовища.

З урахуванням квантового виходу, швидкість реакції буде дорівнювати:

$$\mathcal{G} = \gamma \cdot \mathcal{G}_0 = \frac{\gamma}{N_A \cdot h\nu} E, \quad (11.11)$$

Запишемо базове кінетичне рівняння для фотохімічного перетворення:

$$\mathcal{G} = \frac{\gamma}{N_A \cdot h\nu} I_0 (1 - e^{-\varepsilon Cl}). \quad (11.12)$$

Проаналізуємо це рівняння в граничних умовах:

1. Тонкий шар ($l \ll 1$) або низька концентрація реагуючої речовини ($C \ll 1$)

$$\varepsilon Cl \ll 1; \Rightarrow 1 - e^{-\varepsilon Cl} \approx \varepsilon Cl \Rightarrow \mathcal{G} = k \cdot I_0 \cdot C, \text{ де } k = \frac{\gamma}{N_A \cdot h\nu}.$$

Швидкість реакції в цьому випадку буде пропорційна концентрації реагуючої речовини та інтенсивності опромінення.

2. Товстий реакційний шар ($l \gg 1$) або велика концентрація реагуючої речовини ($C \gg 1$)

$$\varepsilon Cl \gg 1; \Rightarrow 1 - e^{-\varepsilon Cl} \approx 1 \Rightarrow \mathcal{G} = \frac{\gamma}{N_A \cdot h\nu} \cdot I_0$$

Швидкість реакції в цьому випадку буде залежати тільки від інтенсивності опромінення.

11.4. Фотохімічна сенсibilізація.

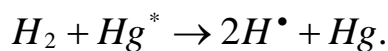
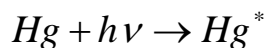
Первинні фотохімічні процеси проходять за механізмом фотохімічної сенсibilізації. Сутність цього явища полягає в тому, що іноді речовина безпосередньо не поглинає світло з даною довжиною хвилі, але може при зіткненні прийняти енергію від іншого атома, який поглинув квант світла та перейшов до активованого стану. Явище було відкрито Германом Фогелем у 1873 році.

Сенсibilізація - це явище непрямої активації молекули, що безпосередньо не поглинає випромінювання, іншою молекулою (часточкою), яка взаємодіє з квантом світла певної енергії і переходить до активованого стану.

Речовини, що поглинають енергію випромінювання і передають її при зіткненні перетворюються молекулам, називаються **сенсibilізаторами**.

Прикладом сенсibilізованої фотохімічної реакції може слугувати дисоціація молекул водню на атоми. Для дисоціації молекули H_2 на атоми потрібно 431,2 кДж/моль. Таку кількість енергії має 1 моль фотонів з довжиною хвилі 275,9 нм. Однак при опроміненні водню дисоціації молекул не виникає, тому що світло з такою довжиною хвилі не поглинається молекулою водню.

Дисоціація молекули водню стає можливою в присутності парів ртуті:



12. ОСОБЛИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННИХ ПРОЦЕСІВ

Гетерогенними називаються процеси, які відбуваються на межі поділу фаз. Такими процесами можуть бути як хімічні реакції, так і процеси, які перебігають без перетворення речовин, наприклад, фазові перетворення, розчинення, кристалізація тощо. Гетерогенні процеси надзвичайно поширені в природі і хімічній технології.

Відмінною рисою всіх гетерогенних процесів є їхня складність і багатостадійність. Швидкість процесу залежить від розмірів і стану поверхні, а також від швидкості масопереносу в об'ємі системи.

Коли реакція відбувається між речовинами, що знаходяться в різних фазах гетерогенної системи, основний постулат хімічної кінетики стає непридатним. У гетерогенних реакціях роль проміжних продуктів зазвичай грають молекули, пов'язані хімічними силами з поверхнею розділу фаз (хімічно адсорбовані на поверхні).

Гетерогенної хімічна реакція завжди складається з трьох послідовних стадій:

1. Доставка реагентів до реакційної зони, що знаходиться на поверхні розділу фаз;
2. Хімічне перетворення на поверхні;
3. Відведення продуктів реакції від поверхні в об'єм.

До цих базових стадій часто додаються додаткові:

1. Адсорбція реагентів на поверхні;
2. Десорбція продуктів реакції з поверхні;
3. Гідратація-дегідратація;
4. Дисоціація, протонізація тощо.

Універсального вираження для швидкості гетерогенних хімічних реакцій не існує, оскільки кожна із послідовних стадій може бути лімітуючою.

Внаслідок того що всі стадії гетерогенного процесу перебігають послідовно, швидкість визначальною стадією сумарного процесу є найповільніша. Якщо лімітуючою є стадія реакції на поверхні, то кажуть, що гетерогенний процес перебігає в кінетичній області. Якщо повільними є стадії доставки або відведення речовини, то гетерогенний процес перебігає в дифузійній області.

Доставка речовин к поверхні та відведення в об'єм здійснюються за механізмами конвекції та дифузії.

Конвекція – це переміщення всього середовища в цілому.

Рухомою силою конвекції є різниця густин середовища у поверхні та в об'ємі (градієнт густини).

Конвекція буває природною (без втручання зовні) та примусовою (енергія, яка необхідна для переміщення середовища, підводиться зовні – перемішування).

Дифузія або молекулярна дифузія – це переміщення молекул речовини в нерухомому шарі під дією градієнта концентрації.

Дифузія, як відомо, призводить до природного вирівнювання концентрацій у всіх точках системи. Під час перебігання гетерогенних процесів завжди відбувається зміна концентрації в поверхневому шарі порівняно з концентрацією на деякій відстані від поверхні або в об'ємі системи.

Процеси переносу реагуючих речовин називаються масопередачею або масопереносом. У процесах масопереносу розрізняють зовнішню і внутрішню масопередачу (масоперенос).

Дифузія характеризується швидкістю – це кількість речовини, що проходить через даний поперечний переріз за одиницю часу.

Закономірності процесу дифузії описуються двома законами Фіка:

Перший закон Фіка (1855 р) – швидкість дифузії прямо пропорційна градієнту концентрації і площі поперечного перерізу.

$$\mathcal{G}_D = \frac{dn}{dt} = DS \frac{dC}{dx}, \quad (12.1)$$

де $\frac{dC}{dx}$ - градієнт концентрації, $\left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^4} \right]$; S – площа поперечного перерізу, $[\text{м}^2]$;

D – коефіцієнт дифузії, $\left[\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right]$.

Треба пам'ятати, що швидкість дифузії, як і швидкість взагалі, повинна бути позитивною. Це потрібно враховувати при розрахунках, бо математично градієнт концентрації може бути як позитивним, так і негативним.

Швидкість дифузії – це кількість речовини (в моль), яка проходить через даний поперечний переріз за одиницю часу.

Коефіцієнт дифузії математично дорівнює швидкості дифузії через поперечний переріз площею 1 м^2 при градієнті концентрації 1 моль/м^4 .

Коефіцієнт дифузії визначається природою речовини, середовищем та залежить від температури. Залежність від температури визначається рівнянням, близьким до рівняння Ареніуса:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}}, \quad (12.2)$$

де D_0 – передекспоненційний множник; E_D – енергія активації дифузії, $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right]$.

Після логарифмування одержуємо лінійний вигляд залежності швидкості дифузії від температури:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_D}{RT} \quad (12.3)$$

Коефіцієнт дифузії можна теоретично розрахувати за рівнянням Стокса-Енштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi N_A \eta r}, \quad (12.4)$$

де N_A – константа Ареніуса; η - в'язкість; r – ефективний радіус часточки, яка дифундує.

Енергія активації дифузії взагалі становить величину 5-20 кДж/моль. Температурний коефіцієнт дифузії зазвичай дорівнює $\gamma_D = 1,3 - 1,4$.

Другий закон Фіка – показує як змінюється концентрація речовини, що дифундує у часі для фіксованого поперечного перерізу.

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (12.5)$$

Якщо концентрація змінюється тільки з відстанню, та не змінюється у часі, то дифузія є стаціонарною:

$$\frac{dC}{dt} = 0.$$

Дифузія буває:

1. Лінійною або просторовою;
2. Безкінцевою та кінцевою;
3. Стаціонарною та нестаціонарною.

Лінійна дифузія відбувається в одному напрямку. Якщо кристал, наприклад, глюкози розташувати в центрі шару води в склянці, то розчинення буде супроводжуватися просторовою дифузією. Якщо цей кристал розташувати в тонкій трубці з водою, то дифузія буде лінійною.

Якщо фронт дифузії за час перебігання процесу досягає границь системи, то така дифузія буде кінцевою

При стаціонарному характері дифузії концентрація в кожній точці системі буде постійною, а концентрація буде змінюватися за лінійним законом вздовж напрямку дифузії:

$$C = C_0 + a \cdot x, \quad (12.6)$$

$$a = \frac{dC}{dx} = \frac{C - C_0}{\delta}, \quad (12.7)$$

де δ - товщина дифузійного шару; C_0 – концентрація, наприклад, у поверхні.

Таким чином, для стаціонарного випадку дифузії рівняння першого закону Фіка набуде наступний вигляд:

$$\mathcal{G}_D = \frac{dC}{dt} = DS \frac{C - C_0}{\delta} \text{ або } \mathcal{G}_D = \beta(C - C_0), \quad (12.8)$$

де β – коефіцієнт асо передачі ня (асо передачі).

Розглянемо просту гетерогенну реакцію, яка складається із двох стадій – дифузії реагуючої речовини к поверхні, та хімічної реакції.

Швидкість хімічної реакції згідно закону діючих мас становить:

$$\mathcal{G} = kC_S, \quad (12.9)$$

швидкість стадії доставки:

$$\mathcal{G}_D = \beta(C_0 - C_S), \quad (12.10)$$

Де C_0 – концентрація в об'ємі; C_S – концентрація у поверхні.

Із умов стаціонарності витікає:

$$\mathcal{G} = \mathcal{G}_D \text{ та } kC_S = \beta(C_0 - C_S) \quad (12.11)$$

$$C_S = \frac{\beta C_0}{k + \beta}. \quad (12.12)$$

Таким чином, швидкість цієї гетерогенної реакції описується наступним кінетичним рівнянням:

$$\mathcal{G} = k \frac{\beta C_o}{k + \beta} \quad (12.13)$$

Після перетворення для полегшення аналізу отримуємо:

$$\mathcal{G} = \frac{C_o}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}} \quad (12.14)$$

1. Якщо $k \gg \beta$ (швидка хімічна стадія) рівняння набуває вигляд:

$$\mathcal{G} = \beta C_o, \quad (12.15)$$

швидкість реакції обумовлена повільною стадією – стадією дифузії, реакція перебігає в дифузійній області.

2. Якщо $k \ll \beta$ (повільна хімічна стадія) рівняння набуває вигляд:

$$\mathcal{G} = k C_o, \quad (12.16)$$

швидкість реакції обумовлена повільною стадією – стадією хімічної реакції, реакція перебігає в кінетичній області.

3. Якщо $k \approx \beta$, то реакція перебігає в області змішаної кінетики або змішаного контролю. При цьому константа швидкості, яку визначають із експерименту (*ефективна константа швидкості k^**), буде включати константу хімічної стадії і коефіцієнт масоперенесення:

$$k^* = \frac{k\beta}{k + \beta} \quad (12.17)$$

Треба зазначити, що у всіх випадках реакція має перший порядок.

12.1. Вплив температури на кінетику гетерогенних реакцій.

Як правило, при низьких температурах швидкість гетерогенної реакції визначають кінетичні стадії (*так звана кінетична область гетерогенного процесу; швидкість реакції в цьому випадку сильно залежить від температури і величини площі поверхні розділу фаз; порядок реакції при цьому може бути будь-яким*). При високих температурах швидкість процесу буде визначатися швидкістю дифузії (*дифузійна область гетерогенної реакції, що характеризується, як правило, першим порядком реакції і слабкою залежністю швидкості реакції від температури і площі поверхні розділу фаз*).

Для хімічної реакції залежність константи від температури швидкості описується рівнянням Арреніуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_x}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (12.18)$$

де E_X – енергія активації хімічної реакції.

У свою чергу залежність величини коефіцієнта масопереносу від температури має вигляд:

$$\ln \beta = \ln A_D - \frac{E_D}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (12.19)$$

де E_D – енергія активації дифузії.

Якщо для гетерогенної хімічної реакції отримати експериментальну величину константи швидкості (ефективну константу швидкості k_{ef}) за різних температур і представити отримані дані в координатах $\ln(k_{ef}) - 1/T$, то з високою ймовірністю отримаємо залежність із двома лінійними ділянками (рис. 8.1).

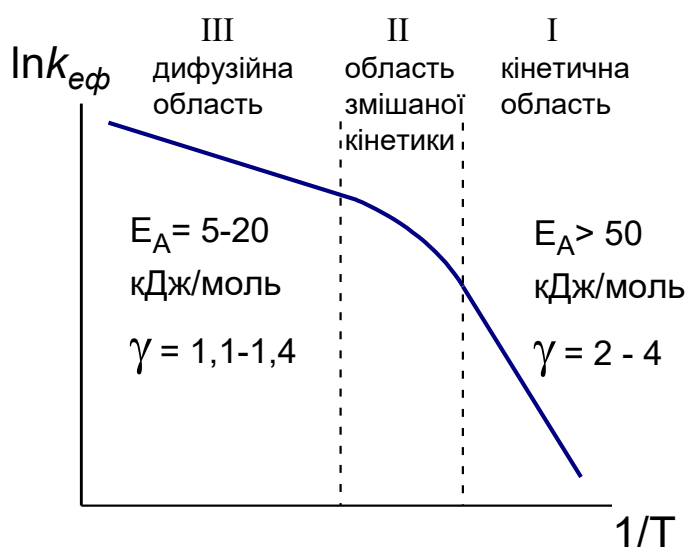


Рис. 8.1. Залежність ефективної константи швидкості гетерогенної реакції від температури в лінійних координатах рівняння Арреніусу.

В області відносно низьких температур (область I) спостерігається лінійна залежність з розрахунковим значенням ефективної активації енергії 50-200 кДж/моль. Лімітуючою стадією в області є хімічна реакція. Процес перебігає в кінетичній області.

При підвищенні температури спостерігається перехід через область II область III, де спостерігається лінійна залежність з розрахунковим значенням ефективної енергії активації 5-20 кДж/моль. Процес перебігає в області дифузійної кінетики.

Область II є областю змішаної кінетики, де швидкості хімічної стадії та стадії доставки порівняні.

13. КАТАЛІЗ

Каталіз - це явище істотного збільшення швидкості хімічних реакцій в присутності речовин - каталізаторів.

Каталізатор - речовина, що змінює швидкість хімічної реакції входячи до складу активованого комплексу однієї або декількох стадій хімічного перетворення і не входить до складу кінцевих продуктів. Каталізатор вступає в проміжну хімічну взаємодію з учасниками реакції і виділяється в початковому вигляді після кожного циклу взаємодії. Таким чином, каталізатор не витрачається в результаті хімічної реакції.

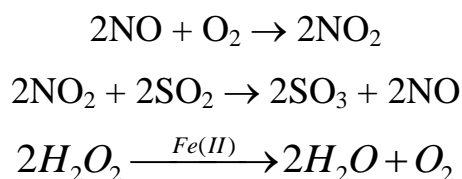
Термін «каталіз» був введений Берцеліусом в 1835 р.

Якщо речовина уповільнює хімічну реакцію, то говорять про негативний каталіз. Таке явище називають **інгібуванням**, а речовини, що його викликають - **інгібіторами**.

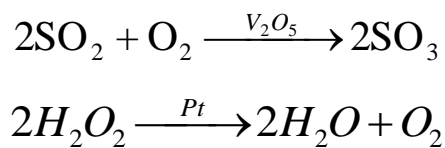
В деяких випадках каталізатором є один із продуктів реакції. Такі реакції називаються **автокаталітичними**.

Виділяють три види каталізу:

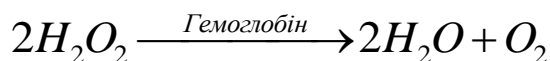
1. Гомогенний – всі реагуючі речовини і каталізатор знаходяться в одній фазі;



2. Гетерогенний – все реагують речовини і каталізатор знаходяться в різних фазах, зазвичай каталізатор знаходиться в твердому агрегатному стані;



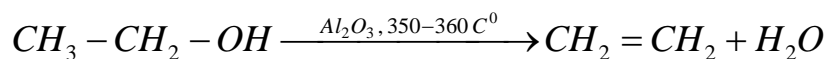
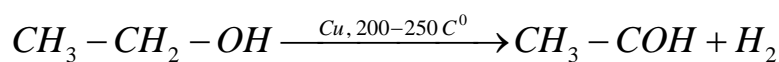
3. Ферментативний каталіз – каталізаторами виступають речовини білкової природи, які називають ферментами або ензимами.



Особливості каталітичних процесів:

1. Каталізатор не впливає на величину ΔG і ΔF , отже, не впливає на стан рівноваги, отже, не змінює вихід продукту. Каталізатор лише прискорює досягнення стану рівноваги.

2. Дія каталізатора є специфічною – кожен каталізатор здатний прискорювати лише одну реакцію або групу реакцій.



3. Для помітної каталітичної дії зазвичай досить дуже малої кількості каталізатора. Кожна молекула каталізатора може змусити вступити в реакцію мільйони молекул реагуючих речовин в секунду.

4. Швидкість гомогенної каталітичної реакції найчастіше прямо пропорційна концентрації каталізатора.

5. Дія каталізатора сильно залежить від його фізичного стану (фольга, сітка, порошкоподібний і т.п.), від присутності сторонніх речовин. Деякі речовини, які називаються *проторами*, підсилюють дію каталізатора. Наприклад, синтез аміаку, що протікає на Fe₃O₄-каталізаторі, може бути промотуваним діоксидом калію.

Речовини, які знижують активність каталізатора, називають каталітичними отрутами. До них відносяться сполуки сірки, фосфору, свинцю і миш'яку, а також ртуть, оксид вуглецю і вільні галогени.

6. Суміш каталізаторів часто діє значно сильніше в порівнянні з дією окремих каталізаторів.

13.1. Сутність каталізу

При каталізі виникає хімічна взаємодія вихідних речовин з каталізатором і утворюються різні проміжні сполуки. Це підвищує ступінь компенсації і знижує енергію активації (теплоту активації ΔH^\ddagger) за рахунок енергії взаємодії реагентів з каталізатором. Також в присутності каталізатору можливе збільшення ентропії активації при утворенні активованого комплексу (ΔS^\ddagger).

Механізм реакції в присутності каталізатора змінюється і може бути досить складним.

Виділяють два основних механізми каталізу: *злитний* та *роздільний*.

1. При *злитному* механізмі всі вихідні речовини і каталізатор входять до складу одного активного комплексу.

Якщо розглянути реакцію, яка проходить за відсутності каталізатора за схемою:



то в присутність каталізатора *K* можна записати:



Енергетична діаграма при злитному механізмі каталізу виглядає наступним чином:

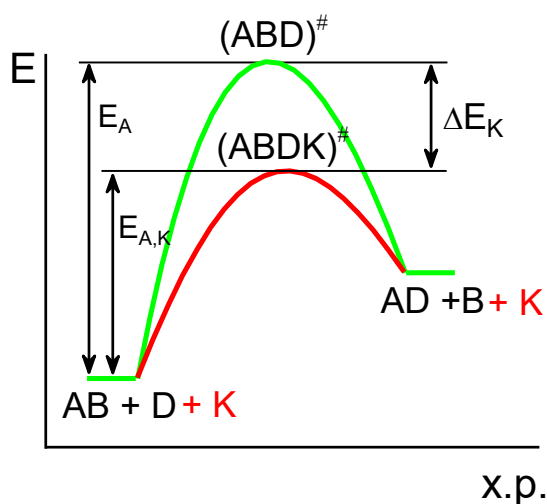


Рис. 13.1. Енергетична діаграма каталітичної реакції для злитного механізму.

Наприклад, для реакції розкладання H_2O_2 в присутності каталізатору (ферменту каталази) енергія активації знижується від 72 до в середньому 6 кДж/моль. Це відповідає збільшенню швидкості реакції в 10^{23} разів при практично незмінності передекспоненційного множника (A). В середньому енергія активації некаталітичних процесів дорівнює 100-300 кДж/моль; гетерогенно-каталітичних 60-80 кДж/моль, а ферментативних реакцій 30-40 кДж/моль.

2. При *роздільному* механізмі каталізу каталітична реакція перебігає у вигляді послідовних стадій, в результаті чого утворюються проміжні продукти, які представляють собою з'єднання одного або декількох вихідних речовин з каталізатором. Енергетичний профіль в ході такої реакції має кілька максимумів, які відповідають активованим комплексам, і мінімумів, що відповідають проміжним речовинам.

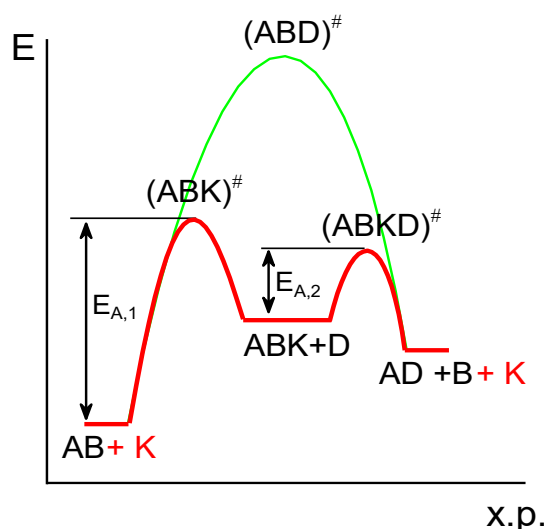


Рис. 13.2. Енергетична діаграма каталітичної реакції для роздільного механізму.

Для роздільного механізму характерно зменшення молекулярності елементарних стадій. При цьому ентропія активації велика і призводить до великих значень передекспонційного множника.

За злитим механізмом зазвичай проходять реакції при середніх температурах (до 400 К) та ферментативні каталітичні реакції. За роздільним механізмом в більшості випадків відбуваються процеси при значних температурах.

13.2. Каталітична активність та селективність

Каталітична активність (A) – це зміна швидкості хімічної реакції в присутності каталізатору.

$$A = \mathcal{G}_K - \mathcal{G}_0(1 - \varphi), \quad (13.1)$$

де \mathcal{G}_K – швидкість реакції в присутності каталізатору; \mathcal{G}_0 – швидкість некаталітичної реакції; φ – доля об'єму системи, що занята каталізатором.

Так як $\mathcal{G}_K \gg \mathcal{G}_0$, то $A \approx \mathcal{G}_K$.

Питомою каталітичною активністю називають каталітичну активність, що віднесено до маси каталізатору, площі поверхні або концентрації каталізатору в разі гомогенного каталізу:

$$a = \frac{A}{g_K}; \quad a = \frac{A}{S_K}; \quad a = \frac{A}{C_K}. \quad (13.2)$$

Часто для порівняння каталітичної дії двох каталізаторів розраховують відношення констант швидкості:

$$A = \frac{k_{K1}}{k_{K2}}. \quad (13.3)$$

Для однотипних каталізаторів та близьких умов проведення процесу можна записати:

$$\frac{k_{K1}}{k_{K2}} = e^{\frac{\Delta S_1 - \Delta S_2}{R}} e^{-\frac{E_{A,K1} - E_{A,K2}}{RT}}, \quad (13.4)$$

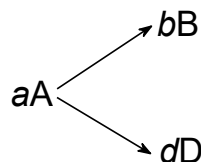
якщо $\Delta S_1 \approx \Delta S_2$, то

$$\frac{k_{K1}}{k_{K2}} = e^{-\frac{E_{A,K1} - E_{A,K2}}{RT}}. \quad (13.5)$$

Цим рівнянням можна користуватися, якщо на двох каталізаторах механізм реакції однаковий.

Селективністю каталізатору (вибірковістю) називається здатність каталізатора прискорити один із можливих напрямків реакції, якщо реакція може перебігати по різним напрямкам з утворенням різних продуктів.

Диференційна селективність дорівнює відношенню швидкості по даному напрямку до загальної швидкості по всім напрямкам:



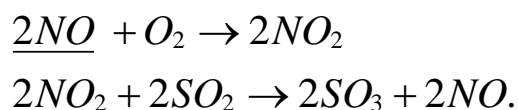
$$\sigma_B = \frac{\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt}}{-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt}} = \frac{a}{b} \frac{dC_B}{(-dC_A)} \quad (13.6)$$

Інтегральна селективність – відношення загальної кількості продукту, що утворився до теоретично можливого.

13.3. Гомогенний каталіз

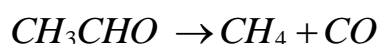
Загальне положення теорії гомогенного каталізу базується на припущенні, що при перебігу реакції утворюється нестійкий проміжний продукт каталізатору з вихідної речовиною, який далі перетворюється на продукт з регенерацією каталізатору.

Розглянемо реакцію окиснення діоксиду сірки $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$. Якщо в реакційне середовище додати NO , то реакція буде протікати за наступною схемою:

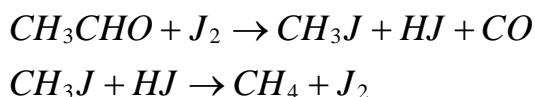


В цьому випадку NO виступає у ролі гомогенного каталізатору, а NO_2 це нестійкий проміжний продукт.

Наступним прикладом гомогенно-каталітичного процесу може служити реакція розкладання ацетальдегіду, енергія активації якої складає 191 кДж/моль:



У присутності парів йоду цей процес протікає в дві стадії:

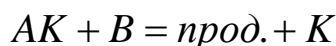
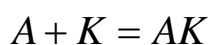


Енергія активації каталітичної реакції дорівнює 136 кДж/моль. При цьому зменшення енергії активації цієї реакції в присутності каталізатора J_2 становить 55 кДж/моль. Розрахуємо величину каталітичного ефекту при 750 К:

$$\frac{k_K}{k} = \exp\left[\frac{\Delta E_K}{RT}\right] = \exp\left[\frac{55 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 750 \text{К}}\right] = 6768.$$

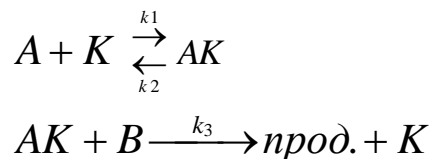
Таким чином, в присутності каталізатору при температурі 750 К, константа швидкості даної реакції збільшується приблизно в 6800 разів.

У більшості випадків гомогенно-каталітичні реакції перебігають за роздільним механізмом, в загальному вигляді який можна представити наступною кінетичною схемою:



При цьому виділяють два типи таких реакцій:

1. Початкові речовини і каталізатор знаходяться в стані рівноваги з проміжним продуктом. Такі проміжні продукти називають **речовинами Арреніуса**:



Беручи до уваги, що проміжний продукт і вихідна речовина знаходиться в рівновазі, можна записати, що $\mathcal{G}_1 = \mathcal{G}_2$.

Відповідно до закону діючих мас виразимо C_{AK} :

$$k_1 C_A (C_K - C_{AK}) = k_2 C_{AK},$$

$$C_{AK} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_2 + k_1 C_A}. \quad (13.7)$$

Підставимо C_{AK} в вираз закону діючих мас для швидкості утворення продукту:

$$\mathcal{G} = k_3 C_{AK} C_B = k_3 \frac{k_1 C_A C_B C_K}{k_2 + k_1 C_A} \quad (13.8)$$

Аналіз отриманого рівняння:

а. Висока концентрація речовини А чи висока k_1 ($k_2 \ll k_1 C_A$):

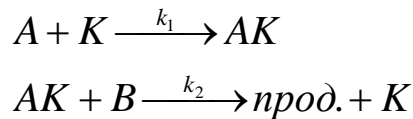
$$\mathcal{G} = k_3 \frac{k_1 C_A C_B C_K}{k_1 C_A} = k_3 C_B C_K \quad (13.9)$$

б. Велика k_2 або/і низька концентрація речовини А ($k_2 \gg k_1 C_A$):

$$g = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_A C_B C_K. \quad (13.10)$$

В обох випадках *швидкість реакції прямо пропорційна концентрації каталізатора*. Порядок реакції по вихідним речовин різний і приймає значення, рівне одиниці або двом. Поза зазначених граничних випадків значення порядку реакції лежить між одиницею і двома.

2. Вихідні речовини і каталізатор не знаходяться в стані рівноваги з проміжним продуктом. Такі проміжні продукти називають *речовинами Вант-Гоффа*:



Скористаємось методом стаціонарних концентрацій Боденштейну та виразимо C_{AK} :

$$k_1 C_A (C_K - C_{AK}) = k_2 C_{AK} C_B,$$

$$C_{AK} = \frac{k_1 C_A C_K}{k_1 C_A + k_2 C_B}. \quad (13.11)$$

Підставимо C_{AK} в вираз закону діючих мас для швидкості утворення продукту:

$$g = k_2 C_{AK} C_B = \frac{k_1 k_2 C_A C_B C_K}{k_1 C_A + k_2 C_B} \quad (13.12)$$

Аналіз отриманого рівняння:

а. Висока концентрація речовини А та/або велика k_1 ($k_2 C_B \ll k_1 C_A$):

$$g = \frac{k_1 k_2 C_A C_B C_K}{k_1 C_A} = k_2 C_B C_K \quad (13.13)$$

б. Велика k_2 або/та висока концентрація речовини В ($k_2 C_B \gg k_1 C_A$):

$$g = \frac{k_1 k_2 C_A C_B C_K}{k_2 C_B} = k_1 C_A C_K. \quad (13.14)$$

Звідси випливає, що швидкість реакції у всіх випадках пропорційна концентрації каталізатора. Можливі граничні випадки, що відповідають реакції першого порядку: в першому випадку по речовині В, в другому – по речовині А.

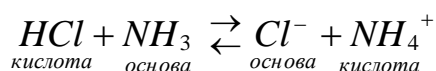
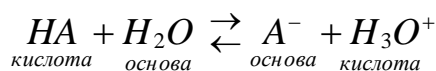
13.4. Кисотно-основний каталіз

Згідно Арреніусу (1884 г.), кислота - це речовина, що утворює в результаті дисоціації у водному розчині іони водню H^+ ; основа - це речовина, що утворює в результаті дисоціації у водному розчині гідроксид-іони OH^- .

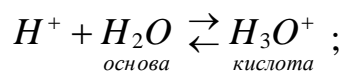
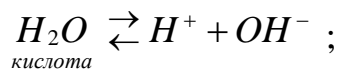
До недоліків такого підходу слід віднести обмеженість поняття кислоти, оскільки це поняття застосовується лише для водних розчинів і не розглядає реакції, що перебігають в органічних розчинниках і в газовій фазі.

Відповідно до загальної (протонної) теорії кислот і основ Бренстеду (1923 р.), кислота – це речовина, здатна віддавати протон, наприклад, HCl , H_3O , CH_3COOH , NH_4^+ , H_2O та ін.

Під основою розуміють речовини, здатні приймати протон: OH^- , NH_3 , CH_3COO^- , H_2O та ін.



Протон в розчинах зазвичай зв'язується з молекулами розчинника, наприклад, для води:



$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} - \text{іоний добуток води} .$$

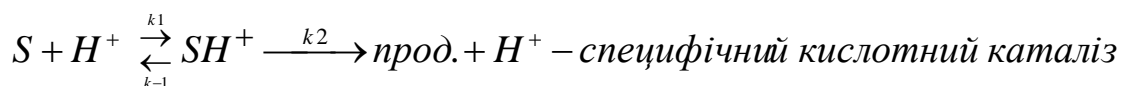
Якщо молекули розчинника не здатні приєднувати та віддавати протони, то розчинена речовина не може проявити кислотно-основних властивостей. Такий розчинник називається **апротонним**.

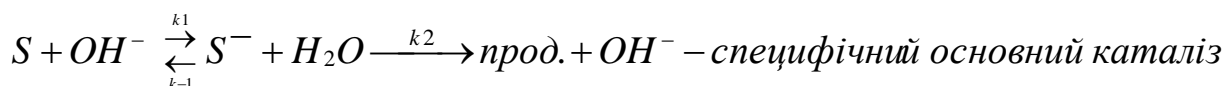
Речовину, здатну і віддавати і приймати протони, називається **амфіпротонним**. Прикладом є вода.

В кислотно-основному каталізі розрізняють наступні типи реакцій.

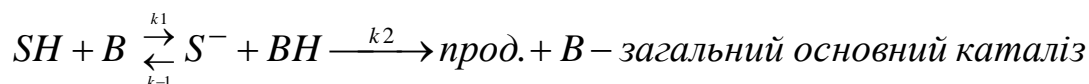
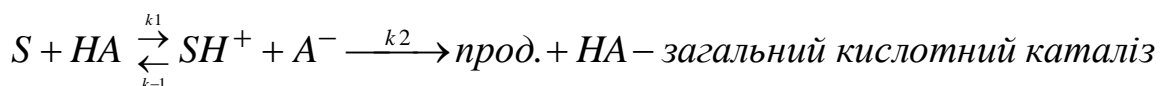
1. Специфічний кислотний і основний каталіз.

До цього випадку відносяться реакції, в яких активація субстрату здійснюється тільки іонами водню, до других – тільки іонами гідроксилу. Найпростіші механізми цих реакцій включають зворотну взаємодію субстрату (S) з каталітичною часткою (H^+) і перетворення комплексу, що утворюється в продукт:





2. **Загальний кислотний і основний каталіз** – реакції з активацією субстрату будь-яким донором протонів, крім іонів водню, тобто під дією кислот Бренстеду; і реакції з активацією будь-яким акцептором протонів, крім OH^- , тобто основою Бренстеду, відповідно:



Для специфічного кислотного каталізу можна записати вираз для ефективної (експериментальної) константи швидкості:

$$k_{ef} = k_0 + kC_{H^+}, \quad (13.15)$$

де k_0 – константа швидкості некаталітичного реакції, з урахуванням $k \gg k_0$, то можна записати:

$$k_{ef} = kC_{H^+}. \quad (13.16)$$

Прологарифмуємо (13.16):

$$\lg k_{ef} = \lg k + \lg C_{H^+}. \quad (13.17)$$

З урахуванням того що $-\lg C_{H^+} = pH$, запишемо:

$$\lg k_{ef} = \lg k + pH. \quad (13.18)$$

Для випадку специфічного основного каталізу ($k_{ef} = k_0 + kC_{OH^-}$), отримаємо подібний вираз:

$$\lg k_{ef} = \lg k + pOH. \quad (13.19)$$

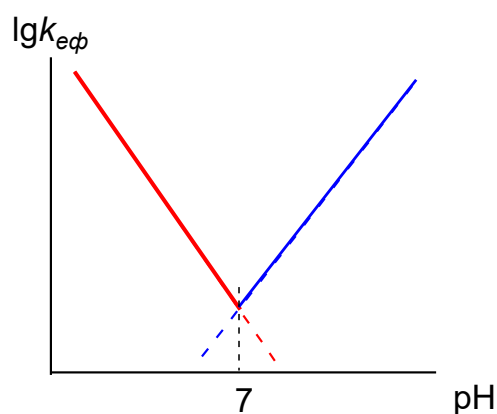


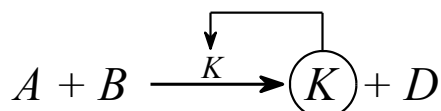
Рис. 13.3. Вплив рН водного середовища на ефективну константу швидкості специфічного кислотно-основного каталізу.

Отже, логарифм константи швидкості в специфічному кислотному каталізі лінійно зменшується, а в специфічному основному каталізі лінійно зростає з ростом рН розчину.

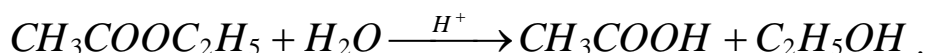
13.5. Автокаталітичні реакції

Реакція називається *автокаталітичною*, якщо вона прискорюється одним із продуктів реакції.

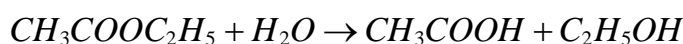
Ця група реакцій є не зовсім каталітичною, бо концентрація каталізатора змінюється у часі.



Типовим прикладом таких реакцій є реакції гідролізу складних етерів, при протіканні яких утворюється кислота, яка є каталізатором.



Якщо оцтово-етилловий етер додати до водного розчину кислоти, то реакція буде перебігати за першим порядком.



$t = 0(k_0)$	a	-	-
t	$a - x$	x	x

В початковий момент часу (каталізатор відсутній) реакція є некаталітичної з константою швидкості k_0 . Загальне кінетичне рівняння буде мати вигляд:

$$\mathcal{G} = \frac{dx}{dt} = k_0(a - x) + kx(a - x),$$

некаталітична
каталітична

$$\mathcal{G} = k\left(\frac{k_0}{k} + x\right)(a - x). \quad (13.20)$$

У 1833 році Оствальд, вивчаючи автокаталітичні реакції отримав схоже емпіричне рівняння:

$$\mathcal{G} = k(b + x)(a - x). \quad (13.21)$$

Таким чином, емпіричній константі b в рівнянні Оствальду відповідає відношення констант некаталітичної і каталітичної реакцій.

Після інтегрування отримують кінетичне рівняння $x=f(t)$:

$$x = \frac{ak_0[e^{(k_0+ka)t} - 1]}{ka + k_0e^{(k_0+ka)t}}. \quad (13.22)$$

Ця залежність має S-подібний характер з точкою перетину, яка досягається за час $t_{пер}$:

$$t_{пер} = \frac{\ln \frac{ak}{k_0}}{k_0 + ak} \quad (13.23)$$

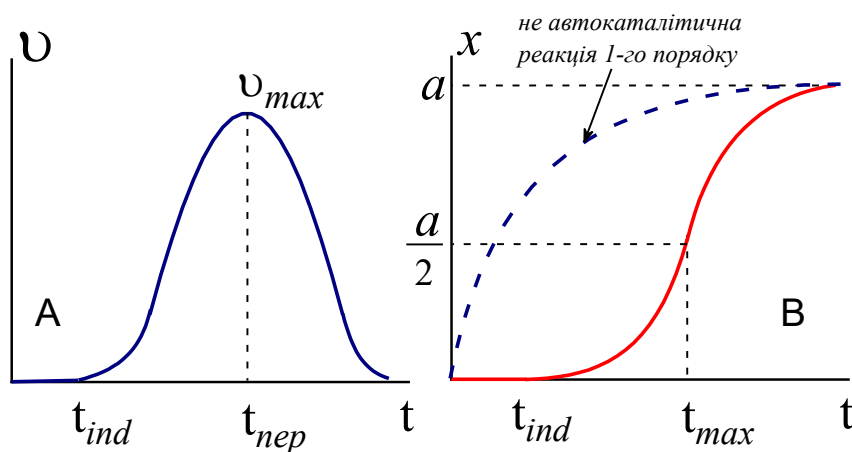


Рис. 13.4. Залежність швидкості автокаталітичної реакції (А) та концентрації продукту (В) у часі.

Залежність швидкості автокаталітичної реакції у часі проходить через максимум. В продовж часу з початку реакції після затримки (індукційний період t_{ind}) швидкість починає зростати, досягає максимуму та починає зменшуватися до нуля. Максимальна швидкість залежить від початкової концентрації вихідної речовини в квадраті.

$$x_{пер} = \frac{a}{2} - \frac{k_0}{2k} \approx \frac{a}{2}; \quad v_{max} = \frac{ka^2}{4} \quad (13.24)$$

13.6. Ферментативний каталіз

Ферменти (від лат. fermentum – бродіння) – це каталізатори біологічного походження. Відкриття ферментів пов’язане з вивченням процесів бродіння. Тому їх ще називають **ензимами**. Вчення про природу, властивості, функції і механізм дії біологічних каталізаторів – ферментів, є важливим розділом біологічної хімії. Саме існування життя зумовлене наявністю у всіх без винятку живих організмах білків з ферментативними функціями.

Біологічні каталізатори за своєю активністю в багато разів перевершують неорганічні каталізатори. На сьогодні відомо більше двох тисяч ферментів, причому 400 ферментів виділено в кристалічній формі. Всі відомі дотепер ферменти є білковими речовинами.

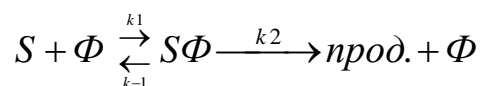
Від інших каталізаторів ферменти відрізняються тим, що насамперед мають білкову природу і для них характерні недоліки білкових речовин. Зокрема, температурний коефіцієнт швидкості більшості ферментів дорівнює

двом, проте лише до температури, при якій не настане денатурація білка. Руйнування його структури зумовлює втрату ферментативної активності. Оптимальна температура каталітичної активності ферментів коливається в межах від 37 до 43 °С. При зниженні температури порівняно з оптимальною активність ферментів зменшується, а при температурі нижчій від нуля вона повністю втрачається. Однак за цих умов їхня структура не руйнується і при підвищенні температури активність повністю відновлюється. Кожний фермент чутливий до рН середовища, зокрема їм притаманна оптимальна величина рН, при якій їхня активність максимальна. Наприклад, для пепсину область оптимальних значень рН становить 1,5–2,5, для аршінази – 9,5–10,0.

Ензими володіють значно вищими специфічністю і ефективністю прискорюючої дії. У ферментативних реакціях практично не утворюються побічні продукти, тобто селективність ферментів наближається до 100 %. Каталітична активність ферментів виявляється при нормальному тиску, температурі, близькій до кімнатної, у слабнокислому, нейтральному або слаболужному середовищі.

Характерною особливістю ферментів є набагато вища, ніж у неорганічних сполук, каталітична активність. Наприклад, швидкість розкладення H_2O_2 у присутності каталази в 10^8 разів перевищує реакцію, каталізовану іонами Fe^{2+} . Енергія активації реакції у присутності *каталази* становить лише 8,3 кДж/моль щодо 75,2 і 50,2 кДж/моль за відсутності каталізатора і в присутності колоїдної платини відповідно. Швидкість біологічних процесів за відсутності ензимів настільки низька, що її не можна виміряти. Наприклад, при недостатці каталізатора обезводнення CO_2 з подальшим вивільненням його з тканин організму у кров, а потім через легеневі пухирці у повітря відбувається неповністю. Вуглецева ангідраза – ензим, який каталізує цей процес, прискорює реакцію у 10^7 разів. У природі існують також ферментні отрути, наприклад, компоненти отруту змій, павуків тощо, які навіть у невеликих кількостях гальмують життєво важливі функції організму. Це відбувається шляхом виключення ферментативних процесів у результаті блокування активних центрів ензимів.

Як і в інших видах каталізу, початковою стадією дії будь-якого ферменту є утворення проміжної сполуки з молекулою субстрату (фермент-субстратний комплекс):



Дана гомогенно-каталітична ферментативна реакція складається з трьох елементарних реакцій. У перших двох взаємо-протилежних реакціях виходить проміжний комплекс $S\Phi$, що далі розпадається на продукти, а каталізатор – фермент (Φ) регенерується:

$$\frac{dC_{S\Phi}}{dt} = k_1 C_S C_\Phi - k_{-1} C_{S\Phi} - k_2 C_{S\Phi} = 0. \quad (13.25)$$

Швидкість (ϑ) одержання проміжного комплексу дорівнює нулю. З огляду на те, що загальна концентрація ферменту постійна і дорівнює:

$$C_{\Phi}^0 = C_{\Phi} + C_{S\Phi} \text{ та } C_{\Phi} = C_{\Phi}^0 - C_{S\Phi}$$

$$C_{S\Phi} = \frac{k_1 C_S C_{\Phi}^0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 C_S}. \quad (13.26)$$

При цьому концентрація вихідної речовини (C_S) значно більше концентрації ферменту, тому можна знехтувати кількістю речовини (S), що ввійшла до складу комплексу (SФ).

Швидкість утворення продукту становить:

$$\mathcal{G}_{\text{Прод.}} = k_2 C_{S\Phi} = \frac{k_1 k_2 C_S C_{\Phi}^0}{(k_{-1} + k_2) + k_1 C_S},$$

$$\boxed{\mathcal{G}_{\text{Прод.}} = \frac{k_2 C_S C_{\Phi}^0}{K_M + C_S}}, \quad (13.27)$$

де $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ – константа Міхаеліса.

При досить великій концентрації вихідної речовини

$$C_S \gg K_M \text{ і } K_M + C_S \approx C_S.$$

При цьому досягається максимальна стала швидкість реакції:

$$\mathcal{G}_{\text{Прод.}} = \mathcal{G}_{\text{max}} = k_2 C_{\Phi}^0 = \text{const}$$

Таким чином, швидкість реакції при збільшенні концентрації вихідної речовини залежить від концентрації ферменту та прямує до деякого граничного значення.

Ферменти як найефективніші та вибірково діючі каталізатори застосовують у різних галузях народного господарства. У хімічній промисловості широко застосовують ферментні реакції окиснення, відновлення, дегідратації, декарбоксілювання. Роль ферментативних процесів у хімії і хімічній технології зростатиме тому, що вони найкраще відповідають вимогам збереження навколишнього середовища. Іншими словами, ферментативні процеси – екологічно найчистіші. Завдяки цьому перспективним є також їхнє використання в харчовій промисловості, у виготовленні кормів для тваринництва.

Особливо варто відзначити багатопланове застосування ферментів у медицині. У лікувальній практиці використовують окремі ферменти – лізоцим, гіалуронідазу, які мають властивості гідролізувати складні полісахариди. Ці ферменти підвищують проникність тканин і клітинних мембран, а отже, опірність запальним процесам. Крім того, лізоцим руйнує оболонки окремих хвороботворних бактерій і використовується для лікування деяких інфекційних

захворювань. Нещодавно для розсмоктування згустків крові (тромбів), які утворюються всередині кровоносних судин, почали ефективно застосовувати ферменти фібринолізин, стрептокіназу, урокіназу. Новою перспективною галуззю медичної ензимології є використання іммобілізованих ферментів, тобто ферментів, закріплених на носіях, які захищають їх від руйнування. Як носії використовують природні високомолекулярні продукти. Іммобілізовані ферменти, зберігаючи каталітичну активність, володіють підвищеною стабільністю, пролонговано діють і виявляють нижчу антигенність. Важливою є роль ферментів у діагностиці захворювань. Підвищення або зниження ферментів крові порівняно з нормою – важливий показник паталогічних змін в організмі. Цінність ферментативної діагностики полягає у її високій ефективності і можливості визначення відхилень на ранніх стадіях захворювання.

13.7. Гетерогенний каталіз

При гетерогенному каталізі реагуючі речовини і каталізатор знаходяться в різних фазах, а хімічна реакція протікає на границі розділу цих фаз. Найбільшого поширення набув каталіз з твердим каталізатором коли речовини, що реагують, перебувають в рідкому або газоподібному фазі.

Велике значення має проведення процесу у присутності гетерогенного каталізатора для екзотермічних реакцій із низькою константою рівноваги. Наприклад, реакцію синтезу аміаку проводять в присутність залізовмісних каталізаторів на базі Fe_3O_4 .

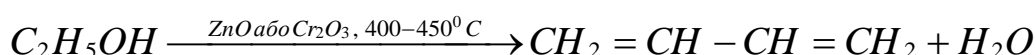
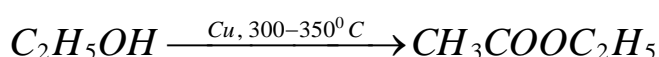
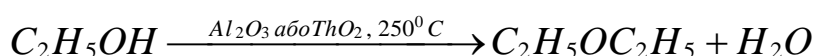
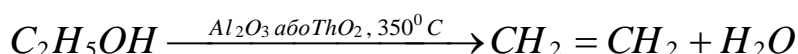
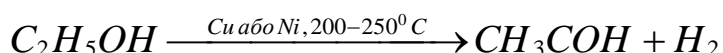


При низьких температурах без каталізатора реакція протікає з високим виходом аміаку, але з низькою швидкістю. У разі підвищення температури, швидкість реакції зростає зі зменшенням виходу продукту. Каталізатор дозволяє проводити промисловий синтез аміаку за досить низьких температур і високих виходів продукту.

В основі сучасних уявлень про гетерогенний каталіз лежать положення про те, що первинною стадією каталізу є адсорбційний процес, в результаті якого молекули вихідних речовин утворюють нестійку хімічну сполуку з поверхнею каталізатора без утворення нової фази. При цьому передбачається, що молекули проміжної сполуки зв'язуються з локальними ділянками поверхні каталізатора, які називаються активними центрами. Існування активних центрів пояснюється неоднорідністю твердої поверхні, що виникає в результаті різних дефектів кристалічної решітки. Так як дефекти кристалічної решітки можуть бути самими різними, активні центри енергетично нерівноцінні між собою. Тому в гетерогенному каталізі виключно велике значення мають хімічний склад, будова і стан поверхневого шару твердого каталізатора. Зазвичай активні центри становлять лише невелику частку твердої поверхні (іноді всього 4-5%) і лише в окремих випадках кожна молекула поверхні є активним центром. У

зв'язку з цим важливою характеристикою гетерогенних каталізаторів є питома поверхня – відношення площі поверхні каталізатора до його об'єму або масі. Чим більше питома поверхня і число активних центрів на одиниці поверхні, тим ефективніше каталізатор.

В залежності від умов проведення процесу та природи каталізатору, одні й ті самі вихідні речовини можуть взаємодіяти за різними механізмами, з утворенням різних продуктів. Тут має місце **селективна** дія гетерогенного каталізатору. Наприклад, можливо провести конверсію етанолу за п'ятьма напрямками:



Механізм (сутність) гетерогенного каталізу аналогічна до гомогенного: вихідні речовини утворюють активований комплекс з активним місцем поверхні каталізатора. При це відбувається суттєвий вигреш енергії. Зазвичай зниження енергії активації в гетерогенному каталізі призводить до зростання швидкості реакцій в 10^6 – 10^{16} разів.

На ефективність твердих каталізаторів великий вплив мають промотори і каталітичні отрути.

Промотори – це самі по собі каталітично не діяльні речовини, присутність яких сприяє збереженню активних центрів, їх стійкості до зміни зовнішніх умов, вони перешкоджають скороченню питомої поверхні, а також підвищують активність і селективність каталізатору.

Наприклад, для реакції $CO + H_2O \xrightarrow{Fe} CO_2 + H_2$ застосовують залізний каталізатор модифікований хромом та торієм, для реакції $CO + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_4 + H_2O$ введення до нікелевого каталізатору церію приводить до значного зростання активності каталізатору.

Промотори впливають на стан поверхні каталізатору, сприяють збереженню активних місць на поверхні, змінюють розподіл активних місць поверхні за енергією.

Згідно з сучасними уявленнями, каталітичну активність має не вся поверхня гетерогенного каталізатору, а ділянки, які відрізняються енергетичною неоднорідністю (виступи, вершини, ребра кристалів, дефекти тощо). З іншого боку, високу каталітичну активність мають термодинамічно не стійкі каталізатори. При роботі таких каталізаторів їхня активність знижується

за рахунок самовільного переходу до більш термодинамічно стійкої форми. Це явище називають **старінням каталізатору**.

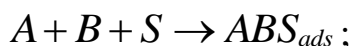
Так, каталізатор, одержаний шляхом нерівноважного термічного розкладення солей купруму з наступним відновленням воднем, має високу каталітичну активність що до реакції дегідратації спиртів. Мідний каталізатор, який одержаний електрохімічним шляхом, не має подібної каталітичної активності.

Промотори поділяють на *структуроутворюючі* та *модифікуючі*. *Структуроутворюючі промотори* стабілізують активну фазу каталізатора, перешкоджають термічній рекристалізації, старінню каталізатора. *Модифікуючі промотори* змінюють будову, хімічний та фазовий склад каталізатора.

Каталітичні отрути дезактивують поверхню каталізатора за рахунок незворотної адсорбції на активних центрах і виключення їх з каталітичного процесу, а також за рахунок зміни їх хімічного складу і будови, що може привести навіть до зміни напрямку реакції. К каталітичним отрутам відносяться сполуки миш'яку, ртуті, свинцю сірки.

Стадії гетерогенного каталізу:

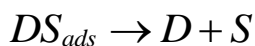
- 1) дифузія вихідних речовин із глибини потоку до поверхні каталізатора;
- 2) дифузія вихідних речовин у порах зерна каталізатора;
- 3) адсорбція вихідних речовин на активному центрі каталізатора (S):



4) власне хімічна реакція, яка проходить через утворення адсорбованого активованого комплексу з подальшим його руйнуванням та утворенням адсорбованих продуктів реакції:

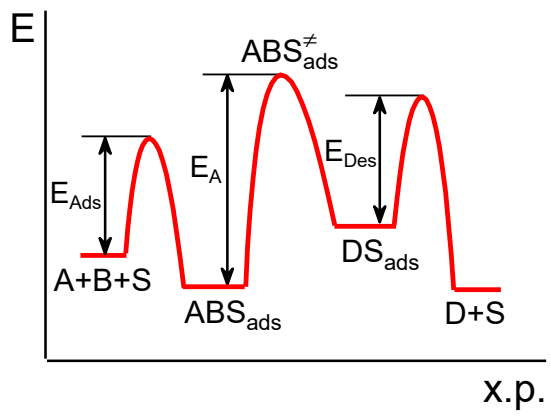


5) десорбція продуктів реакції з поверхні каталізатора та регенерація активного центру S:



- 6) дифузія продуктів реакції з внутрішньої поверхні зерна до поверхні пір;
- 7) дифузія продуктів із зовнішньої поверхні каталізатора вглиб потоку.

Ці стадії протікають послідовно одна до одної, кожна стадія має свою енергію активації, будь-яка з цих стадій може бути швидкістю визначальною. Енергетичний профіль для головних стадій схематично приведено на рисунку:



РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ковальчук Э.П., Решетняк О.В. Фізична хімія: Підручник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2007. – 800 с.
2. Рубцов В.І. Фізична хімія: задачі та вправи: навчальний посібник / В.І. Рубцов. – Х.: ХНУ імені В.Н Каразіна, 2012. – 416 с.
3. Мчедлов-Петросян М.О., Лебідь В.М., Глазкова О.М., Єльцов С.В., Дубина О.М., Панченко В.Г. Колоїдна хімія. – Харків: Фоліо, 2005. – 304 с.
4. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник для студентів ВНЗ. Вінниця, Нова книга, 2007.
5. Голіков Г.А. Посібник з фізичної хімії. - М.: Вищ. шк., 1988. -382 с.
6. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Фізична хімія. - М.: Вищ. шк., 1988.
7. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник для студ. хім. спец. Харків, Гімназія, 2008.
8. Яцимирський В.К. Фізична хімія: Підручник для студ. вищ. Навч. закл. К.; Ірпінь: ВТФ «Перун». 2007. – 512 с.
9. Кудряшов І.В., Каретніков Г.С. Збірник прикладів і завдань із фізичної хімії. - М.: Вищ. шк., 1991. - 526 с.
10. Кисельова Є.В., Каретнікова Г.С., Кудряшов І.В. Збірник прикладів та завдань з фізичної хімії. - М.: Вищ. шк., 1983. - 456 с.
11. Короткий довідник фізико-хімічних величин/Под ред. Міщенко К.С., Равделя О.О. - Л.: Хімія, 1983. - 231 с.