

1. Основные понятия и постулаты формальной кинетики.
 Прямая и обратная кин. задачи. Параметр кин. ур-ния.

Ск-ть хим. реак. определяется числом мол., реаг-щих в ед. времени в ед. объема:

$$w = \pm \frac{dN}{dt} V \quad , \quad w = \text{ск-ть реак.}; \quad V = \text{реак. объем}$$

dN/dt - числ. кол-во в-ва в ед. времени

$$[w] = \frac{\text{молек.}}{\text{см}^3 \cdot \text{с}} = \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$$

Основной постулат хим. кинетики.

Ск-ть реак. в каждой момент времени пропорциональна произ-ию конц. реаг-их в-в (имеющихся в данный момент времени) в некоем степенях.

$$w = k C_{A_1}^{n_1} \cdot C_{A_2}^{n_2} \cdot C_{A_3}^{n_3} \dots$$

k - const ск-ти хим. реак., не зав. от конц.; C_{A_i} - конц. реаг. в-в;
 n_i - порядок реак. по данному в-ву (он опред. опытным путем)

* Физ. смысл: реагируют те молек., кот. сталкиваются. Число столкновений зав. от конц. молек., поэтому и ск-ть хим. реак. должна опред. теми же факторами.

Три основных стот. реак. (обратных: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$; последовательных: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$; параллельных: $A \xrightarrow[k_2]{k_1} B$ и т.д.) являются основой постулата хим. кин. недостаточна для описания ск-ти процесса. В этих случаях имеют еще три постулата:

I. Принцип независимости хим. реакций, согласно которому каждая из реак. стот. хим. процесса протекает незав. от других реак. и к ней применимы основной постулат хим. кин. (Напр.: паралл. реак. $w = k_1[A] + k_2[A]$)

II. Принцип минимальных стадий, согласно кот. общ. ск-ть любого стот. процесса, сост. из ряда последовательных стадий, опред. ск-тью наиболее медленной стадий.

III. Принцип детального равновесия, согласно кот. при достижении хим. равновесия для кот. из стадий стот. реак. ск-ти прямой и обратной реакции равны. (Напр.: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$, тогда $w_{пр} = k_1[A] \quad w_{об} = k_2[B] \Rightarrow k_1[A] = k_2[B]$)

3. ΔH - это Аррениуса. Способы определения тепловой энергии активации и ее связь с энергией активации элементарных процессов. Зависимость const эк-те хим. реак. от тем-рот можно получить с пом. ур-е скорости или уравн. хим. реакции; ур-е запишутся одинаково:

$$\frac{d \ln k_0}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}, \text{ где } k_0 = \frac{k_1}{k_2} - \text{const хим. равновесие, } k_1 \text{ и } k_2 \text{ const эк-те прямой и обратной реак.; } \Delta U - \text{теплота хим. реак.}$$

$$\frac{d \ln (k_1/k_2)}{dT} = \frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

Запишем тепловой энтр. как разность двух вел.: $\Delta U = E_1 - E_2$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} - \frac{E_2}{RT^2} \text{ это выражение разбиваем на два}$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \text{const} + \frac{E_1}{RT^2} \text{ и } \frac{d \ln k_2}{dT} = \text{const} + \frac{E_2}{RT^2} \text{ Энтр. было найдено, это const = 0 в ур-ях}$$

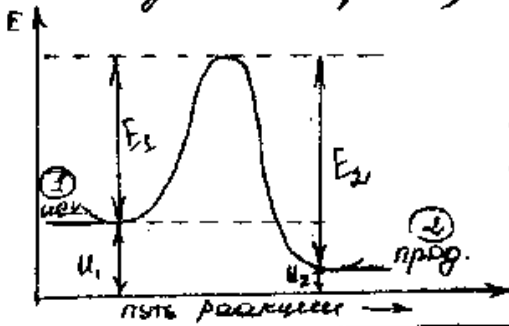
$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$

— ур-е Аррениуса.
(харак-ет зав. const эк-те хим. реак. k от тем-рот T .) E — э. активации.

* Три вида ур-е Аррениуса имеют след. предположения:
1) В реак. $A \rightarrow B$ реагируют не все мол. A , а только те, кот. имеют в своей актив. модификации A^* . След, акт превращения $A \rightarrow B$ предшествует акт активации, сопровожд. тем. энтр. $A \xrightarrow{\Delta U^* = E_1} A^*$
2) Образование актив. модификации в-ва обратной реак., макс. актив. модиф. всегда соотв. ΔH равновесия, можно выразить const равновесия: $k_c = \frac{[A^*]}{[A] - [A^*]}$

3) Если A^* мала, тогда $k_c = [A^*]/[A]$

Э. активации представляет собой чис. кол-во э. (по срав. с некот. сред. вел.), кот. должна обладать молекулы, чтобы прореагировать в данной реак.;



переход сив. у сает. (I) в сает. (II) возм. при затрате E_1 , а в обратном — E_2 . Эту э. реак. молекулы могут получить при активации.
 $E_2 - E_1 = U_1 - U_2 = \Delta U$.

4. Кинетическое описание необратимых реакций первого порядка в закрытых системах. Время полупревращения и среднее время жизни переходных молекул.

Ур. реак. первого порядка в общ. виде: $A \rightarrow \nu B + \nu C$

Пусть в нач. момент времени имеется a моль иех. в-ва A . Если к моменту времени t прореаг. x моль в-ва, то в системе останется $(a-x)$ моль. Тогда согласно общ. постулату хим. кин.:

$$w = - \frac{d(a-x)}{V dt} = k \frac{(a-x)}{V}, \text{ где } V - \text{объем системы, для закрытой } V = \text{const.}$$

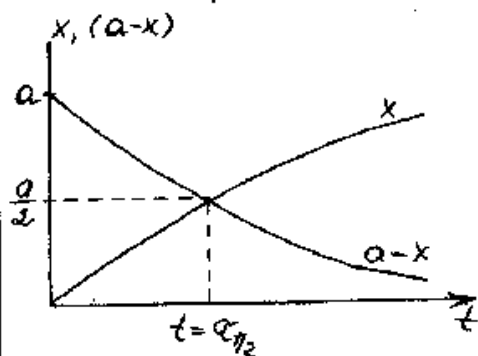
$$\Downarrow$$

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

Разделив переменные: $\frac{dx}{a-x} = k dt$, после интегрирования:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \Rightarrow k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}; [k] = \frac{1}{\text{сек}} = \frac{1}{\text{мин}} = \frac{1}{t}$$

Интегрированное дифференциальное ур-е: $x = a(1 - e^{-kt})$
 $a-x = ae^{-kt}$



если $t = \tau_{1/2}$ - время полупревращения.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

- в реак. первого порядка $\tau_{1/2}$ не зав. от кон-ва иех. в-ва.

Вел., обратная конст. ак-ти мономолек. реак. (чистой реак. первого порядка), харак. среднюю продолжительность жизни отдель. молекулы.

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{N_0} \int_0^{\infty} t dN, \quad t - \text{время жизни отдельной молекулы, } N_0 - \text{общ. число молекул.}$$

$$\text{Т.к. } dN = kN dt, \quad N = N_0 e^{-kt} \Rightarrow dN = -kN_0 e^{-kt} dt \Rightarrow \langle \tau \rangle = \frac{1}{k}$$

6. Обратимые реак. нулевого и второго порядков, опред. константы ск-ти из опытных данных. Врем. полуобращения (при одинаковых конц-ях компонентов).

Получить выражения θ /константы ск-ти и времени полуобращения в реак. n -го порядка (это можно сделать в общем, если все v -ва будут в равных кол-вах, и реак-ют в жидкой фазе).

Тогда, θ /реак. $A_1 + A_2 + \dots + A_n \rightarrow A'_1 + A'_2 + \dots$

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n \Rightarrow -\frac{dC}{C^n} = k dt \Rightarrow k = \frac{1}{t(n-1)} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right)$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)C_0^{n-1}}$$

В частном случае θ /реак. нулевого порядка:

$$k = \frac{C_0 - C}{t} \quad [k] = t^{-1} \cdot M \quad ; \quad t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$$

В общ. виде обратимая реак. второго порядка описывается ур-ем: $A + B \rightarrow C + D$

Пусть в нач. момент имеет a моль v -ва A и b моль v -ва B , а к моменту t времени прореаг. x моль v -ва A , остал. моль $(a-x)$ моль; и x моль v -ва B , остал. моль $(b-x)$ моль, как следует из ур-я.

$$v = -\frac{d(a-x)}{V dt} = k' \frac{a-x}{V} \cdot \frac{b-x}{V} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{k'}{V} (a-x)(b-x)$$

если объем $V = const$, то его можно ввести в $const$; $\frac{k'}{V} = k$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad ; \quad [k] = t^{-1} M^{-1}$$

Врем. полуобращения θ /реак. второго порядка обратно пропорционально кол-ву исход. v -ва:

$$t_{1/2} \propto \frac{1}{ka}$$

т.к. если исход. v -ва A и B равны, $a = b \Rightarrow \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$, разделив переменные и проинтегр. от 0 до t и от 0 до x , $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$. Когда кол-во прореаг. v -ва будет равно половине иск., т.е. $x = a/2$, значение $t = t_{1/2}$.

7. Необратимые последовательные реак. первого порядка (точное и приближенное решение кин. задач). Тримерная квадратичная коня. и область его применения.



В нач. момент а моль в-ва А; в-ва В и С отсутствуют. К моменту времени t кол-во в-в равно: $(a-x)$ г/в-ва А, $(x-y)$ - в-ва В, $a-y$ г/в-ва С.

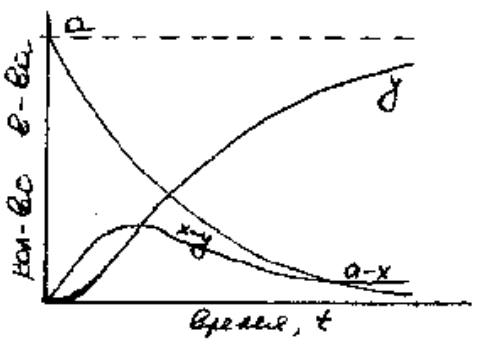
$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) \quad (1) \quad \frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x-y) \quad (3)$$

и решив его совместно с ур-ем (2)

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2) \quad (x-y) = \frac{ak_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2(x-y) \quad (4) \quad \text{и решив его совместно с ур-ем (2)}$$

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



Кривая $(x-y)$ упр. кол-ва промежут. в-ва В во времени имеет макс. при t_{max} , при соот. получается мин. кол-во в-ва А.

$$t_{max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}$$

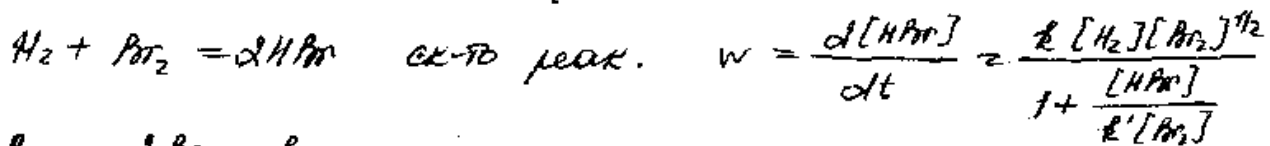
Кривая y харак. накопл. кон. прод. С во времени, имеет точку перегиба. Расчеты показывают, что при малых град. отклонении k_1/k_2 кривая y вначале практически совпадает с осью абцисс, т.е. в-во С в теч. неск. времени после нач. реак. обнаруживается лишь. Этот промежуток времени наз. периодом индукции. Если кол-ва в-в А и В убиты в одинаковой степени, такое соот. наз. переходным равновесием: если $k_1 \ll k_2$, то $\frac{x-y}{a-x} \approx \frac{k_1}{k_2} \approx \frac{c_2}{c_1}$ - весовое равновесие.

c_2 и c_1 - величина концентрации в-ва А и В.

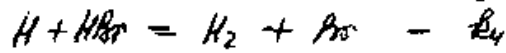
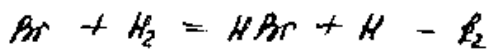
Если в реак. $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, $k_2 \gg k_1$, устанавливается приблизительно стационарная (квадратичная) коня. неустойч. промежуточного продукта, сохр. в теч. значительной части всего времени хода реакции. В стационар. соот. эк-ть образования продукта приблизительно равна эк-ти его разл-е. Поэтому суммарная эк-ть упр. его коня. равна нулю $d(x-y)/dt = 0$. Метод квад. коня. считается приближенным методом.

8. Метод квазиравновесных и квазиравновесных конв. в кин. кинетике (на любой пример).

Метод квазиравновесных конв. Боденштейна.



$$\text{Pt}_2 = 2\text{Pt} - k_1$$



$$\frac{d[\text{HPt}]}{dt} = k_2 [\text{Pt}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Pt}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HPt}]$$

В/описанные ск-ты конв. [H] и [Pt] можно применить ст. равн. конв. Боденштейна:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2 [\text{Pt}][\text{H}_2] - k_3 [\text{H}][\text{Pt}_2] - k_4 [\text{H}][\text{HPt}] = 0$$

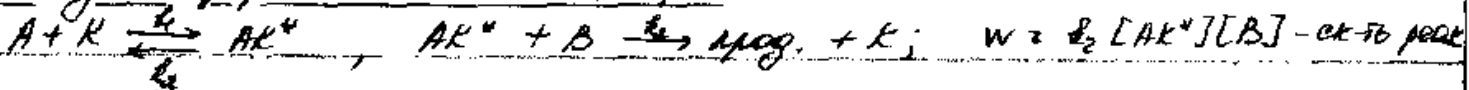
$$\frac{d[\text{Pt}]}{dt} = 2k_1 [\text{Pt}_2] + k_4 [\text{H}][\text{HPt}] - k_2 [\text{Pt}][\text{H}_2] + k_3 [\text{H}][\text{Pt}_2] - 2k_5 [\text{Pt}]^2 = 0$$

$$[\text{Pt}] = \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{Pt}_2] \right)^{1/2} \Rightarrow [\text{H}] = \frac{k_2 [\text{H}_2] \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{Pt}_2] \right)^{1/2}}{k_3 [\text{Pt}_2] + k_4 [\text{HPt}]}$$

$$\frac{d[\text{HPt}]}{dt} = \frac{2k_2 k_3 [\text{H}_2][\text{Pt}_2] \left(\frac{k_1}{k_5} [\text{Pt}_2] \right)^{1/2}}{k_3 [\text{Pt}_2] + k_4 [\text{HPt}]} \Rightarrow \frac{d[\text{HPt}]}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{1/2} [\text{Pt}_2]^{1/2} [\text{H}_2]}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[\text{HPt}]}{[\text{Pt}_2]}}$$

$$\frac{d[\text{HPt}]}{dt} = \frac{k [\text{H}_2][\text{Pt}_2]^{1/2}}{1 + k' \frac{[\text{HPt}]}{[\text{Pt}_2]}} \quad , \quad \text{где } k = 2k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \quad ; \quad k' = \frac{k_4}{k_3}$$

Метод квазиравновесных конв.



если стадия образования продукта в-во обратима, то можно применить квазиравновесное приближение:

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_1}{k_3} = \frac{[\text{AK}^*]}{[\text{A}][\text{K}] - [\text{AK}^*]} \Rightarrow [\text{AK}^*] = \frac{k_1 [\text{A}][\text{K}]}{k_3 + k_1 [\text{A}]} \Rightarrow w = k_2 [\text{B}][\text{AK}^*] =$$

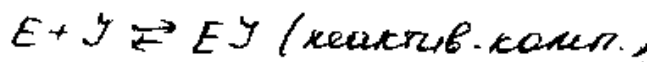
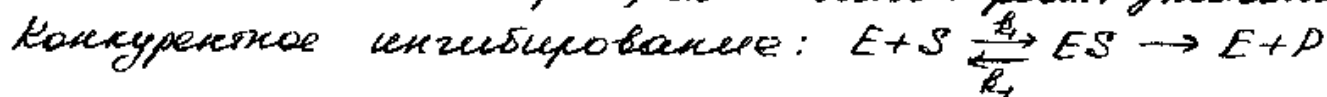
$$= \frac{k_1 k_2 [\text{A}][\text{B}][\text{K}]}{k_3 + k_1 [\text{A}]} \quad \text{Строит в-во AK}^* \text{ образ. е. участвует сох-ра., при-}$$

тем кол-во AK* велико, потому конв. сох-ра. рав-

на $([\text{K}] - [\text{AK}^*])$. Если $[\text{AK}^*]$ мала, то $([\text{K}] - [\text{AK}^*]) \approx [\text{K}]$, $w = \frac{k_1 k_2}{k_3} [\text{A}][\text{B}][\text{K}]$

10. Кинетика ферментативных реакций с конкурентным ингибированием.

Если в мех. присутствуют в-ва, способные образовывать реактив. комп. с кат-ром, ск-ть катал. реак. уменьшается.



В этом случае субстрат (S) и ингибитор (I) конкурируют за один тот же актив. центр фермента (E). Ур-е Михаэлиса - Менте не применимо, но вместо K_M использов. K_{app} - аппр. const:

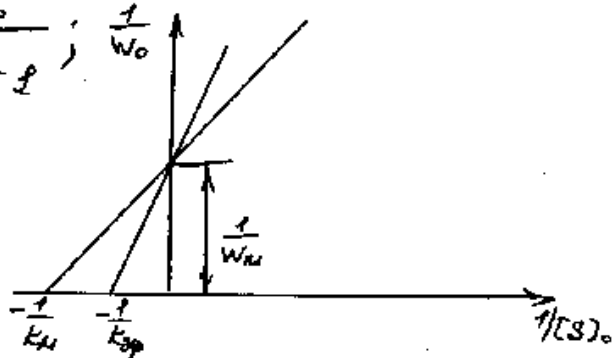
$$w_{0,5} = \frac{w_m [S]_0}{K_{app} + [S]_0}, \text{ где } K_{app} = K_M (1 + [I]_0 / K_I)$$

$[I]_0$ - кон. конкур. ингибитора, $K_I = \frac{[E][I]}{[EI]}$ -

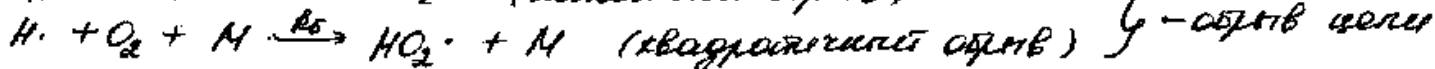
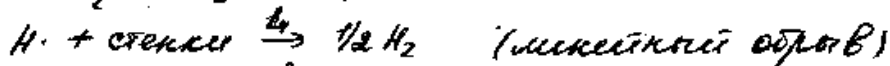
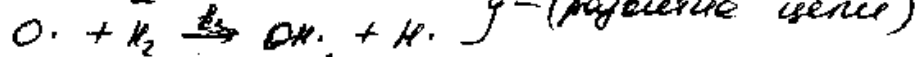
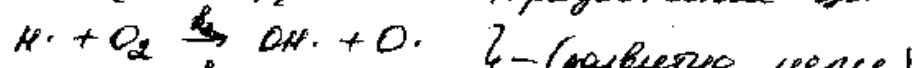
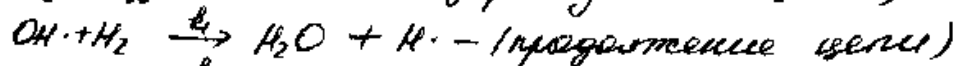
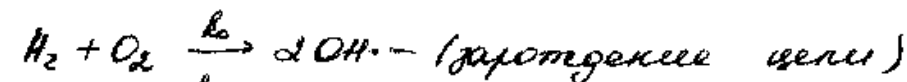
const диссоциации комп. EI.

Эту const можно вычислить, опред. сначала K_{app} (в присутствии ингибитора) и затем K_M (в отсутствии ингибитора). Тогда

$$K_I = \frac{[I]_0}{\frac{K_{app}}{K_M} - 1}$$



2. Типов кинет. ур-е для разветвленных цепных реак. и его анализ (на примере горения H_2). Метод квазистационарности Сменова. Если в результате одного элементар. акта возникают две или бол. чем. актив. частицы, то процесс наз. разветвленным цепным процессом.



Метод квазистационарности заключается в том, что квазистационарными считаются все концы актив. частиц, кроме той, концы кот. в ходе реак. резко возрастают. Поэтому,

$$\frac{d[O \cdot]}{dt} = 0, \quad \frac{d[OH \cdot]}{dt} = 0, \quad \text{но} \quad \frac{d[H \cdot]}{dt} \neq 0$$

$$\frac{d[O \cdot]}{dt} = k_2 [O_2][H \cdot] - k_3 [O \cdot][H_2] = 0 \Rightarrow [O \cdot] = \frac{k_2 [O_2][H \cdot]}{k_3 [H_2]}$$

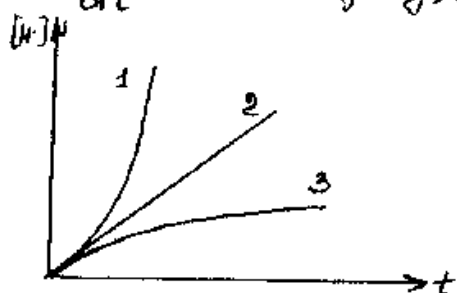
$$\frac{d[OH \cdot]}{dt} = 2k_0 [H_2][O_2] - k_1 [OH \cdot][H_2] + k_2 [H \cdot][O_2] + k_3 [O \cdot][H_2] = 0$$

$$[OH \cdot] = \frac{2k_0 [O_2][H_2] + 2k_2 [H \cdot][O_2]}{k_1 [H_2]}$$

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = k_1 [OH \cdot][H_2] - k_2 [H \cdot][O_2] + k_3 [O \cdot][H_2] - k_4 [H \cdot] - k_5 [H \cdot][O_2][M] =$$

$$= \underbrace{2k_0 [H_2][O_2]}_{\text{ск-ть зароте. } W_0} + [H \cdot] \underbrace{(2k_2 [O_2] - k_4 - k_5 [O_2][M])}_{\substack{\text{развитие } f \\ \text{обрыв } g}}$$

$$\frac{d[H \cdot]}{dt} = W_0 + (f - g)[H \cdot]. \text{ Пренебрегая: } [H \cdot] = \frac{W_0}{f - g} (e^{(f-g)t} - 1)$$



$$1) f \gg g \quad [H \cdot] = \frac{W_0}{f - g} \cdot e^{ft}$$

$$2) f = g \quad [H \cdot] = W_0 t$$

$$3) f \ll g \quad [H \cdot] = \frac{W_0}{g - f}$$

13. Разветвленные цепные реак.: полуостров воспламенения и критическое давление нескольких пределов воспламенения. Положение первого предела воспламенения смеси $H_2 + O_2$

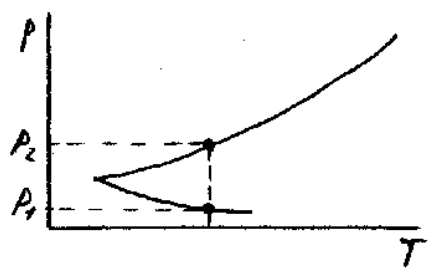
• Критич. укл. перехода от стационар. цепи реак. к кеткам: $k_4 + k_5 [O_2] [M] - \alpha k_2 [O_2] = 0 \quad (f = g)$

Положим, что $[M] = p$, $[O_2] = \delta p \Rightarrow k_5 \delta p^2 - \alpha k_2 \delta p + k_4 = 0$
 решив это ур-е, найдем давл. на кетк. (p_1) и верх. (p_2) пределах воспламенения:

$$p_1 = a - \sqrt{a^2 - b^2} \quad \text{и} \quad p_2 = a + \sqrt{a^2 - b^2} \quad a = k_4 / k_5 \quad b^2 = k_4 / \alpha k_2$$

$$p_1 + p_2 = 2a, \quad \text{когда } p_1 < p_2, \quad \text{тогда } p_1 \approx b^2 / 2a = k_4 / 2\alpha k_2$$

$$p_2 = 2a - b^2 / 2a \approx 2a = 2k_4 / k_5$$



Полуостров воспламенения смеси $H_2 + O_2$:
 p_2 - на верхнем пределе
 p_1 - на кеткном пределе

При давл. меньших p_1 , активные центры легко диффундируют к стенкам сосуда, где и гибнут. Обрыв цепей на стенках преобладает над разветвлением и быстрая реак. не развивается (реак. со стенкой $H + \text{стенка} \rightarrow \frac{1}{2} H_2$)
 давл. p_1 - первый предел воспламенения.

• По мере повышения давл. диффузия к стенкам становится все более затрудняемой и при давл. выше определенного критического (I предел воспламенения) зарождение и разветвление цепей начинает преобладать над обрывом. В результате реак. самоускоряется и может закончиться воспламенением или взрывом. Именно такое и происходит внутри полуострова.

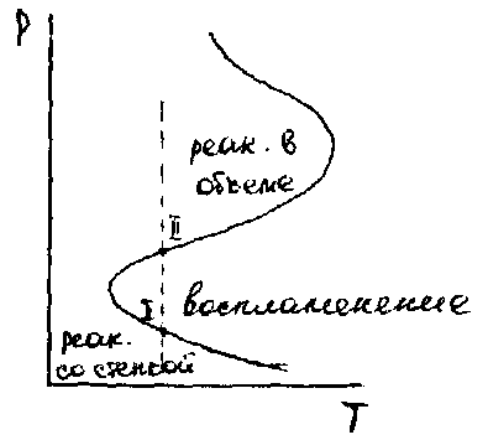
При дальнейшем повыш. давл. вследствие возрастающей роли тройных соударений все большую роль начинают играть процессы обрыва цепей в объеме. Тут возникает следующий предел воспламенения (II предел).

При более выш. давл. возникает III предел воспламенения. В большинстве случаев сущ-е этого предела связано с развитием теплового взрыва, хотя при некот. обстоятельствах не исключ. в условиях выш. давл., и цепное воспламенение

IV. Плазменное второе предельное воспламенение д/реак. $H_2 + O_2$.

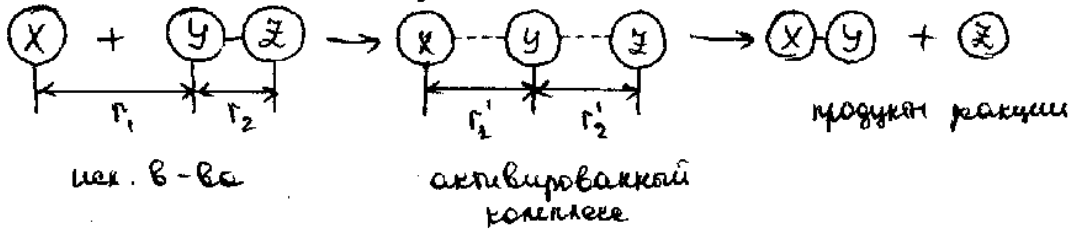
- (1) $H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2OH\cdot$ - зарождение цепи
 (2) $OH\cdot + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H\cdot$ - продолжение цепи
 (3) $H\cdot + O_2 \rightleftharpoons OH\cdot + O\cdot$
 (4) $O\cdot + H_2 \rightleftharpoons OH\cdot + H\cdot$ } - стадии разветвления
 (5) $H\cdot + \text{стенка} \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$
 (6) $H\cdot + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2\cdot + M$ } - обрыв цепи
 "в объеме" ← мин. обрыв
← квадратичный обрыв

При меньших давл., актив. радикалы адсорбируются к стенкам сосуда, где и гибнут. По мере повыш. давл. д/реак. становится затрудненной и при давл. выше крит. (I предельное воспламенение) зарод. и разветвление цепей начинает преобладать над обрывом (из-за возр. числа двойн. столкновений, вед-их к разв. цепей). При дальнейшем повыш. давл. вследствие возр. роли тройных соудар., больш. роль играют процессы обрыва цепей в объеме. Если давл. превышает крит. знач., соот. соотв. II предельное воспламенение, обрыв преобладает над разв. цепей и возр. разв. д/реак. исчезает.

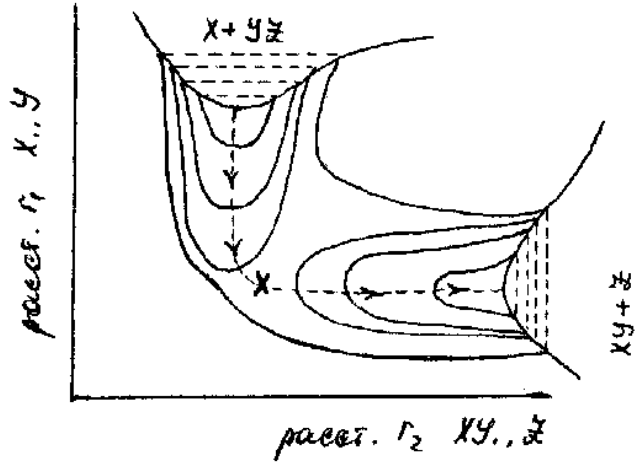


18. Использование адiabатического приближения для описания хим. реак. частиц: поверх. потенц. эн., путь реак., эн. активации.

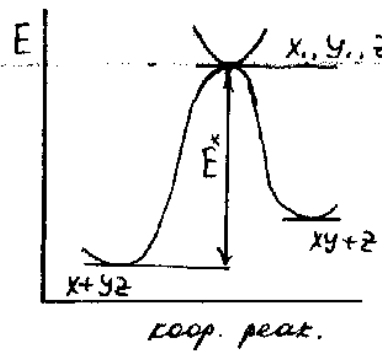
Адиаб. приближение - это искл. движение \bar{e} . В этом случае считается, что в тек. реак. сев. находится в одной и той же экв. соос. Рассм. реак. между атомом X и двухатомной мол. YZ, т.е.



Эту реак. можно описать, используя всего два параметра: r_1 и r_2 . В процессе непрерывного и одновременного изм. параметр. рассм. всегда образуется некое промежуточ. состоян. X...Y...Z, в которой атом Y как бы одинаково принадлежит и атому X, и атому Z. Такое состоян. является критическим для данной реак.: прод. пов-ся только при условии образ. этой конф., кот. наз. переходным соос. или активир. комплексом. Три изм. параметр. рассм. пути потенц. эн. сев. U. По классич. теор. расчет $U = f(r_1, r_2)$ невозможен, но можно рассчитать комбинированным методом Эринга. Следуя этому пути, вписав $U = f(r_1, r_2)$ для рассм. трехатом. сев., можно представить результаты в виде поверх. потенц. энергии.



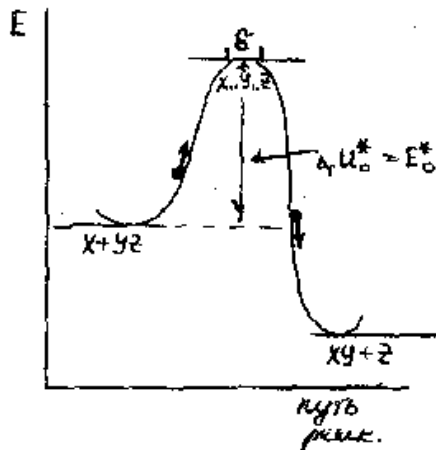
Поверх. потенц. эн. минимумом наз. путь реак. или коорд. реак.



Высота макс. или разность между миним. уровнями переходного соос. и сек. в-в, представляет собой эн. активации E^* , т.е. эн., затрату кот. минимально необход. для образования переходного соос. из сек. в-в.

17. Теория активированного комплекса и статистический вывод экв. ур-е. Взаимосвязь опытной и истинной эн. активации.

В основу ТАК совет. предположение о том, что в ходе любой хим. реак. $(X + YZ \rightarrow XY + Z)$ конгр-ция атомов $(X + YZ)$ переходит в конгр. $(XY + Z)$ путем неперетворного пути. метастабильных расст. $(\Gamma_{xy}$ и $\Gamma_{yz})$. Этот этап всегда имеет некое промежуточное конгр-ция атомов $X...Y...Z$, кот. яв-ся крест. δ /данного процесса. Если энерг. её достигнута, то имеется бол. вероят. того, что реак. будет завершена. Эта критич. конгр-ция, имеющая кубышек эн. по сравнению с эн. расст. газлив, получила назв. активированного комплекса.



$X + YZ = X...Y...Z = XY + Z$
 ск-ть реак. определяется ск-тью мономол. реак. $(X...Y...Z \rightarrow \dots)$:

$$W = k_1 C_X C_{YZ} = W_{\text{м}} = k_2 C_{X...Y...Z}$$

Т.к. k_2 const ск-ти мономол. реак. равна обратной вел. времени полуобращения:

$$C_{1/2} = \frac{1}{k_2} \Rightarrow W = \frac{1}{C_{1/2}} C_{X...Y...Z} = k_2 C_X C_{YZ} \Rightarrow$$

$$k_2 = \frac{C_{X...Y...Z}}{C_X C_{YZ}}$$

$$k_1 = \frac{1}{C_{1/2}} = \frac{\bar{V}}{\delta}, \quad \bar{V} = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \text{ - ск-ть одномерного движения. (движ. по одной коорд.)}$$

δ - путь движт. комплекса

$$k_2 = \frac{C_{X...Y...Z}}{C_X C_{YZ}} \cdot \frac{1}{\delta} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = k_0^* \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta}$$

$$k_0^* = \frac{Q^*}{Q_X Q_{YZ}} e^{-\Delta U_0^*/kT} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{1/2} \delta \quad \Delta U_0^* = E_0^*$$

k_0^* - const равн. актив. комп. и иск. фаз.

сумма по совет. поступат. движт. в расчете на одну степень свободы.

$$k_2 = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_X Q_{YZ}} e^{-E_0^*/kT}$$

18. Термодинамический аспект ТАР. Какими в р-рах. Ур - е Гренетедга - Бьеррунда.

ТАР связана с конст эк-ти макс. с конст равновесия процесса образования комп. из мех. в-в:

$$k \approx \frac{kT}{h} K_c^\ddagger, \text{ а значит и со свобод. эн. этого проц.}$$

$$K_c^\ddagger \text{ зависит на } K_p^\ddagger = K_c^\ddagger (RT)^{(\gamma-x)} \Rightarrow \text{т.е.}$$

$$K_p^\ddagger = \frac{\prod P_k^{\nu_k}}{\prod P_H^{\nu_H}} = \frac{\prod C_k^{\nu_k}}{\prod C_H^{\nu_H}} \cdot \frac{(RT)^{\sum \nu_k}}{(RT)^{\sum \nu_H}} = K_c^\ddagger (RT)^{\Delta \nu}$$

$$K_p^\ddagger = e^{-\Delta_z G^{\ddagger} / RT} = e^{-\Delta_z H^{\ddagger} / RT} \cdot e^{\Delta_z S_p^{\ddagger} / R}$$

$$k \approx \frac{kT}{h} K_p^\ddagger (RT)^{(\gamma-x)} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta_z H^{\ddagger} / RT} \cdot e^{\Delta_z S_p^{\ddagger} / R} (RT)^{(\gamma-x)}$$

Аналог. применение ТАР к макс. в растворах:

$A + B \rightarrow AB^* \rightarrow \text{продукт} \leftarrow \text{бимолек. макс. в газ. фазе}$

$$k_{\text{газ}} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{C_{AB}^*}{C_A C_B}$$

$$\text{в р-ре: } k_{\text{раств}} = \frac{Q_{AB}^*}{Q_A Q_B} = \frac{C_{AB}^*}{C_A C_B} \cdot \frac{\gamma_{AB}^*}{\gamma_A \gamma_B}$$

Q - активная
 γ - коэф. актив-ти

$$k_{\text{раств}} = \frac{kT}{h} k_{\text{газ}} = \frac{kT}{h} \frac{C_{AB}^*}{C_A C_B} \cdot \frac{\gamma}{\gamma_A \gamma_B}$$

это означает, что конст эк-ти реак. в р-ре должно отличаться от макс. конст эк-ти реак. в газ. фазе не множителем, содержит коэф. активности, т.е.

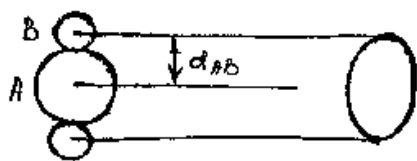
$$k_{\text{раств}} = k_{\text{газ}} \frac{\gamma_{AB}^*}{\gamma_A \gamma_B} \quad - \text{ Ур - е Гренетедга - Бьеррунда.}$$

19. Теория активных соударений. Ур-е Траутца - Льюиса.

При вводе ур-я, описывающих обш. число столкновений, используется модель, анагл. модели идеал. газа. Ее основные положения:

- 1) молекулы имеют сферическую форму.
- 2) между молекулами не происходит какой-либо взаимодействия.
- 3) столкновения между молекулами явл-ся упругим ударом.

Рассм. смесь газов, согл. к молек. типа А и типа В, массы равны m_A и m_B



Для расчета числа соударений мол. А представим ее движущейся в произвольном направлении со ср. относ. ск-тью \bar{v} , при этом мол. В считается неподвижной.

Соударение произойдет, если центр мол. В попадет в расст. d_{AB}

$$Z_{A \rightarrow B} = S_{rel} \cdot \rho \cdot n_B = \pi d^2 \bar{v} \cdot n_B \quad \text{где } S \cdot \rho \text{ - это объем, охватываемый } \pi d^2 \bar{v} \text{ за сек. сферой радиуса } d.$$

$$\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

Тогда, число столкновений мол. А с мол. В за 1 сек:

$$Z = d_{AB}^2 \left(\frac{8RT}{m} \right)^{1/2} n_B = d_{AB}^2 \left\{ 8RT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right\}^{1/2} n_B$$

Число двойных столкновений мол. А с мол. В в ед. объеме за ед. времени:

$$Z_{AB} = n_A n_B d_{AB}^2 \left\{ 8RT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right\}^{1/2}$$

Число двойных столкновений одинаковых молекул:

$$Z = 2d^2 \left\{ \frac{RT}{M} \right\}^{1/2} n^2$$

Число активных соударений: $Z_a = Z e^{-E/RT}$, E - энергия эк. активации (отлич. от энт. E_a)

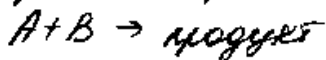
Перейдем к const ск-тей, при усл. $w = Z$, тогда

$$w = k_f n_A n_B = n_A n_B d_{AB}^2 \left\{ 8RT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-E/RT}$$

$$k_f = d_{AB}^2 \left\{ 8RT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-E/RT} \quad \text{- ур-е Траутца - Льюиса}$$

E_0^* равно разности нулевых эн. актив. колл. и иск. в-в, она равна разности опытной энергии активации при абсолютном нуле и теор. энергии активации.

20. Преложение теории активации соударений к бимолекулярной реакции.



Элементарный акт происходит только при столкновении ротирующих тел.

• если суммарная энергия сталкивающихся молекул иск. некот. критической вел. E_0 , вероятность реак. равна нулю.

• если суммар. эн. сталкивающихся молекул равна E_0 или как угодно бол. этой критической вел., вероятность реак. равна некот. константе вел. P (стерический множитель).

Ск-ть реакции:

$$W = \nu_{AB} \nu_{AB} = P \nu_A \nu_B \sigma_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-E/RT}$$

$$\nu_{AB} = P \sigma_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-E/RT}$$

* В рамках молек.-кин. теории эн. активации можно оценить разность между сред. эн. активных молекул и сред. эн. всех молекул: $E = E_0 - \bar{E}$. Это совп. равносильно теории Аррениуса: $A \rightarrow A^*$, где $E = \Delta U$. Поэтому $E = E_0 - \frac{1}{2} RT$, но поскольку ΔU бол. реак. эн. активации имеет порядок $10^4 - 10^5$, для тем-р $T < 1000K$ $E \approx E_0$. След., ΔU теорет. расчета можно брать E_0 , найденную по ур. Аррениуса, вместо E в табл. тем-полн. интервале.

* P -множитель, кот. учитывает то обстоятельство, что лишь часть столкновений, происходящих с некот. эн., приводит к хим. реакции. Вел. P оценивают путем сопоставления расчетной ск-ти с найденной на опыте.

* Бимол. реак. можно разделить на три типа:

- реак. между валентно-насыщ. молекулами, кот. харак. вел. значения эн. активации E и вел. P ($1 - 10^{-2}$)

- реак. атома (или радикала) с валентно-насыщ. мол., кот. харак. малыми знач. E и вел. P ($1 - 10^{-5}$)

- бимол. реторбывание атомов и радикалов, кот. харак. малыми вел. P ($10^{-7} \sim 10^{-14}$) и эн. активации, близкой к нулю.

д. Исполнение ТАК для оценки стериического множителя ТАС.

Для оценки стериического множителя равен. реак. биомол.:
 немн. мол. А + немн. мол. В = немн. колл. АВ*

по ТАК:

$$k_f = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{AB}^*}{Q_A \cdot Q_B} \cdot e^{-E_0^*/RT}$$

A (ТАК)

по ТАС:

$$k_f = P \cdot \sigma_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-E_0^*/RT}$$

Z₀ (ТАС) - частотный множитель

A - предэкспоненциальный множитель (численная часть между аррениусовой и истинной эн. активацией)

т.о. общ. сумма по своб. равна g/мол. А, содер. число атомов n_A:

$$Q_A = Q_t^3 Q_r^3 Q_v^{3n_A - 6}$$

g/мол. В, содер. число атомов n_B:

$$Q_B = Q_t^3 Q_r^3 Q_v^{3n_B - 6}$$

g/актив. колл. АВ* : $Q_{AB}^* = Q_t^3 Q_r^3 Q_v^{3(n_A + n_B) - 7}$

т.к. активированной колл. имеет на одну колл. ст. свобод. меньше, чем моль. мол. n_A + n_B атомов.

$$A = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{AB}^*}{Q_A \cdot Q_B} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_t^3 Q_r^3 Q_v^{3(n_A + n_B) - 7}}{Q_t^3 Q_r^3 Q_v^{3n_A - 6} \cdot Q_t^3 Q_r^3 Q_v^{3n_B - 6}} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_v^5}{Q_t^3 Q_r^3}$$

Но если равен. такую же взаим. двух атомов, где акт. колл. = n_A двух атом. ⇒ выражение g/const эк-ти реак. будет таким:

$$k_f = \sigma_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} e^{-E_0^*/RT}$$

это выражение практически совпадает с выражением простой теорией столкновения, и след, обе теории ведут в этом случае к одинаковым результатам. Т.к. различие между E₀^{*} и E в классическом смысле мало, в связи с малой точностью вычисления E₀^{*}, то можно положить

$$Z_0 = \sigma_{AB}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} \approx A$$

Тогда, Q_A = Q_t³, Q_B = Q_t³, Q_{AB}^{*} = Q_t³ Q_r² (колл. двит. отсутствует)

$$Z_0 = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_{AB}^*}{Q_A \cdot Q_B} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_t^3 Q_r^2}{Q_t^2 \cdot Q_t^2} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{Q_r^2}{Q_t^3}$$

Тогда,

$$A \approx Z_0 \cdot \frac{Q_v^5 \cdot Q_t^4}{Q_r^3 Q_t^5 Q_r^2} \approx Z_0 \left(\frac{Q_v}{Q_r} \right)^5$$

Т.о., частный множитель статистической теории будет отпадать в этом наиболее общ. случае бимол. реак. от Z_0 теории столкновений в $(Q_v/Q_r)^5$ раз. Во многих случаях Z_0 не соотв. экстр. предположению. мконт. ур-я Аррениуса — для их согласования вводится степенный множитель, мен. ед. Показатель отношения $(Q_v/Q_r)^5 < 1$

$$P \approx \left(\frac{Q_v}{Q_r} \right)^5 \text{ при взаимодействии кинет. мол.}$$

11. Кинетические закономерности мономолекулярных реакций.
 Применение теории соударений, Схема Линдемана. Показатель
 Хиншельвуда.

Мономол. реак. - это простейший тип элементарных реакций.
 В газ. мол. мех. в-ва превращается в продукт ($A \xrightarrow{k_1} B$)

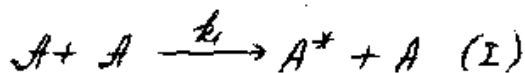
Критерии, позволяющие идентифицировать мономол. реак.
 в газ. фазе:

1) описание кинетики реак. в области возм. и сред. давл. ур-
 ем первого порядка, т.е. неизм. const эк-ти k_1 от давл. при
 условии $P \geq P_{\text{перехода}}$;

2) гомогенность реак., отсутствие влияния на её про-
 текание стенок сосуда.

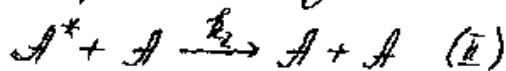
Схема Линдемана.

а) процессе активации происходит при бимолекулярном столкновении
 и некоем газе мол. становится активной:



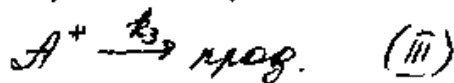
const эк-ти k_1 по Линдеману не зависит от энергии и рас-
 считывается по теории актив. соударений: $k_1 = Z_{01}$

б) процесс дезактивации, обратный первому процессу,
 происходит при кажд. столкновении A^* :



const эк-ти k_2 не зав., как полагают, от энергии, расчи-
 тывается по теории актив. соударений: $k_2 = Z_{02}$

в) мономол. превращение:



происходит с "временной задержкой" после активации,
 поскольку требуется некое время θ / концентрации
 эн. внутри мол. на связи, подлежащей разрыву. const
 эк-ти также принимается не зав. от эн. мол. A^* .

Согл. ур-е в теории Линдемана θ / полкой эк-ти реак. по-
 мутают число из стадий I-III, применив принцип
 стационар. для конц. $[A^*]$.

$$W = -\frac{d[A]}{dt} = k_3 [A^*] = \frac{k_1 k_3 [A]}{k_2 [A] + k_3} [A]$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A][A] - k_2 [A^*][A] - k_3 [A^*] = 0 \Rightarrow [A^*] = \frac{k_1 [A][A]}{k_2 [A] + k_3}$$

т.е. формально порядок мономол. реак. пролетуторный метод I и II.

Следствие теории Линдемана.

При вне. давл. P , когда $k_3 \ll k_2[A]$

$$W = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] \approx k_{\infty} [A] - \text{порядок реак. равен I.}$$

Т.о., теория предсказывает незав. мономол. реак. от давления "инертных газов" в обл. кин. первого порядка, т.к. в этом случае достигнута и поддерживается равн. конц. активных молекул.

При низк. давл. P , когда $k_3 \gg k_2[A]$

$$W \approx k_1 [A]^2 \approx k_2 [A]^2 - \text{порядок реак. равен II.}$$

Поправка Хиншельвуда.

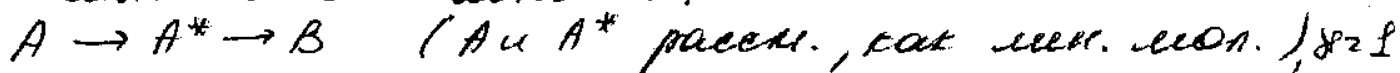
Теория Линдемана строится на предположении, что все эн. сталкивающиеся мол. в-ся кин. эн. их поступательн. движт.; т.е. вывод сделан при учете двух степеней свободы и без учета внутр. степ. свободы. Поскольку все атомы в многоатом. мол. налад. в сог. колеб. движении в кин. кин. описанное весьма полезной моделью мол. как совокуп. некоего числа незав. осцилляторов (теория Хиншельвуда).

Если эн. может распред. между S осцил. многоатом. мол., то число мол., обладающих на всех внутр. степ. своб. эн., равной или бол. эн. активации E , равно

$$\frac{Z_a}{Z} \approx \frac{N_a}{N} \approx \frac{(E/RT)^f}{f!} e^{-E/RT}$$

23. Мономолекулярные реакции и их описание в ТАК (в статистическом и ТД аспектах)

- в статистическом аспекте:



$$k_M = \frac{kT}{h} \cdot \frac{(Q_t^3 \cdot Q_r^2 \cdot Q_v^{3N-6})_A^*}{(Q_t^3 \cdot Q_r^2 \cdot Q_v^{3N-5})_A} \cdot e^{-E^{0*}/kT} = \frac{kT}{h} \cdot \frac{1}{Q_v} \cdot e^{-E^{0*}/kT}$$

Но данное ур-е трудно сравнивать с экпер. данными, поэтому делают приближение: структуру и др. св-ва мик. мол. мало отличаются от соотв. данных в мик. мол.

• одинаковыми считают частоты всех колебаний, ищут одна частота колеб., заменяющую все в колп. двете. вдоль коорд. реак.

$$k_M = \frac{kT}{h} \cdot \frac{1}{Q_v} e^{-E^{0*}/kT} = \frac{kT}{h} (1 - e^{-hc\nu/kT}) e^{-E^{0*}/kT}$$

• если $hc\nu \gg kT \Rightarrow 1 - e^{-hc\nu/kT} \approx 1$
стремится к нулю

$$k_M = \frac{kT}{h} e^{-E^{0*}/kT}$$

• если $hc\nu \ll kT \Rightarrow e^{-hc\nu/kT} \approx 1 - \frac{hc\nu}{kT} + \dots$

$$k_M = \frac{kT}{h} \cdot \frac{hc\nu}{kT} \cdot e^{-E^{0*}/kT} = \nu e^{-E^{0*}/kT}$$

ν - частота колеб., присутствующая во всех мик. и отсутств. в актив. колп. (совершающихся вдоль рвущейся связи)

- в термодинамическом аспекте:

$$k_M = \frac{kT}{h} e^{-\Delta_2 H^{0*}/kT} \cdot e^{\Delta_2 S^{0*}/kT} (kT)^{x-2}; \quad \text{при } x=2 \Rightarrow$$

$$k_M = \frac{kT}{h} e^{-\Delta_2 H^{0*}/kT} \cdot e^{\Delta_2 S^{0*}/kT}$$

4. Закон фотохимии. Квантовый выход. Двухквантовые процессы, кин. схема Штерн-Фольмера.

В фотохимич. реак., происходящих под действием света, глав. источником активации молекул является световая энергия.

Закон Гротгуса - Дрейпера: кин. активны лишь те лучи, кот. поглощаются реак. смесью / обратное утверждение, не всегда справедливо, т.к. не все поглощаемые лучи возбуждают фотохим. реак.)

Закон Вант-Гоффа: скорость фотохим. реак. пропорциональна кол-ву энергии, поглощенной в-вом в ед. времени.

$$-\frac{dn}{dt} = kI_0 (1 - e^{-knc}) ;$$

k - коэффициент пропорц-ти,
 n - число поглощающих свет молекул в 1 см³,
 c - моль. пропорц-ти, кон. молекул, котр. поглощение,
 I_0 - интенсивность свет. потока до прохождения помол. слое,
 I - интенсивность после поглощения в слое толщ. l .

где Q кол-во эи., поглощенной в ед. времени, можно найти

из закона Бугера-Ламберта-Бера:

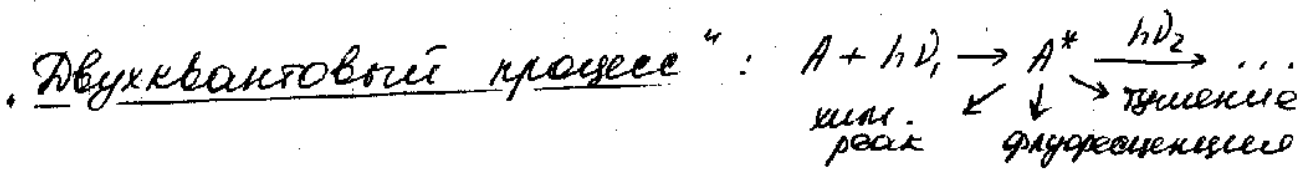
$$Q = I_0 - I = I_0 (1 - e^{-knc})$$

Закон фотохим. эквивалентности Штарка - Эйкинштейна: отношение поглощенной кванту энергии $h\nu$ соотв. одной химической молекулы, (под кот. подразумевается как энерг., так и кин. превращение).

- число квантов, поглощенных в ед. времени: $n_a = \frac{Q}{h\nu}$

тогда, изменение под действием света должно подвергнуться $n_p = \frac{Q}{h\nu}$ молекулы.

Опыт показывает, что во многих случаях число фотохим. молекул мол. не равно числу поглощенных квантов, потому было введено понятие квантового выхода γ . Это отношение числа фотохимически обработанных молекул к числу поглощенных квантов, т.е. $\gamma = \frac{n_p}{n_a}$



Выбужденная мол. может захватить квант, необязательно той же частоты.

Рассм. мех-м Штерта - Фольмера: за квант. актом
 $A + h\nu \rightarrow A^* \quad \omega_0 = \delta Q$

следуют три первичных процесса:

- 1) флуоресценция:
 $A^* \xrightarrow{k_1} A + h\nu$
- 2) дезактивация (или обмен энергией):
 $A^* + M \xrightarrow{k_2} A + M$
- 3) реакция:
 $A^* \xrightarrow{k_3} D_1 + D_2$

Пусть число квантов флуор. $J_{\text{фл}} = k_1 [A^*]$

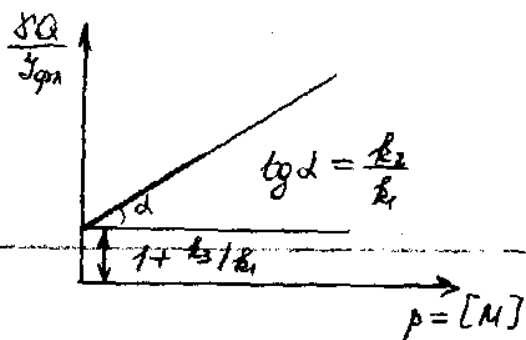
$$\frac{d[A^*]}{dt} = \delta Q - (k_1 + k_3 + k_2 [M]) [A^*] = 0 \Rightarrow [A^*] = \frac{\delta Q}{k_1 + k_3 + k_2 [M]}$$

$$J_{\text{фл}} = k_1 [A^*] = \frac{k_1 \delta Q}{k_1 + k_3 + k_2 [M]}$$

заменим $[M] = p$ - давн. давления газа)

$$\frac{\delta Q}{J_{\text{фл}}} = 1 + \frac{k_3}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} p$$

Отношение показателя квантов к числу квантов, испускаемых путем флуоресценции, в-се мндр. давления флуор. и дав. тушения.



мех-м Штерта - Фольмера позволяет найти и определить

$$\frac{k_2}{k_1}, \frac{k_3}{k_1} \text{ и } \frac{k_2}{k_3}$$

28. Основные понятия и классификация в катализе. Мех. катализ. реак. Особенности гетерогенно-катализ. процессов.

Явление, при кот. в состав активного комплекса входит в-во, не участвующее стехиометрически в суммарном процессе, но участвующее как в-ва сисл., называемое катализатором, а сама допал. комплексно-катализ. затра.

Классиф. в катализе: 1) Гомогенные некатализитические процессы - актив. комп. представляет собой ту или иную конфигурацию, согл. к-й исл. мол. реаг. в-в или их про-мет-ных продуктов, возникающих из исл. в-в.

2) Гомогенные катализитические процессы - в образова-нии активного комплекса кроме исл. мол. принимают участие в-ва, находя-ые в одной фазе с реаг. мол., но не входящие в стехиометрическое ур-е реак.

3) Гетерогенные катализитические процессы - в образовании актив. комп. кроме исл. мол. принимает участие не входя-щая в стехиом. ур-е реак. в-во, находящаяся с реаг. мол. в разных фазах.

Мех-мы катализитических реакций:

1) переходный; при кот. катализатор образ-ет переходное атомн. мол. с, фрагмента

2) активационный, при взаимодействии с катализатором приводит малоакционно способное в-во в активную часть.

3) координационный, катализ. превращение осуществляется вл-етель во внут. сфере комп. металлов IV-VIII гр., где происходят обменные реакций, или их допормо-акцент. св-в, смене зарядов по симметрии, многоэтп. процессы.

Особенности гетер.-катализ. реакций. На практике часто встречаются два типа гетерогенного катализа

- процесс, катализатор кот. находится в тв. фазе, а реаг. в-ва - в тв.;

- процесс, катализатор кот. находится в тв. фазе, а реаг. в-ва - в газовой.

Реак., как правило, происходит на границе раздела фаз, т.е. на поверх. тв. тела - катализатора. Гетер. процесс можно разделить на пять стадий:

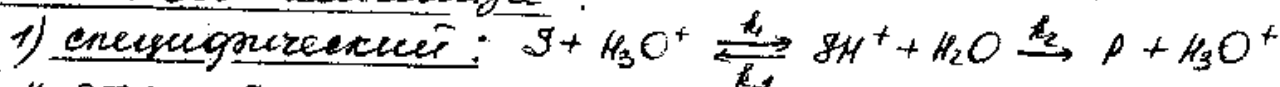
- 1) транспорт реаг. в-в к поверх. катализатора (диффузия),
- 2) адсорбция реаг. в-в на поверх. катализатора,
- 3) реак. на поверх. катализатора,
- 4) десорбция продуктов реак. с освобождением поверх. катализатора,
- 5) транспорт продуктов реак. в объеме (диффузия).

Харак. черты катал. процессов:

- 1) скорость реаг. в-в к катализатору.
- 2) избирательное действие катализатора (для одних и тех же мех. в-в различные катал. способы вызывать разные процессы, приводящие к образованию разных конкретных продуктов).
- 3) специфичные катализаторы (для бол. удер-ти, повнше. термич. устойч. и мех. прочност. и также для повнше. активности катал. часто применяются не в виде мех. в-в, а в виде шот. многократ. смесей.)
- 4) отравление катал-ов (примешивание в реак. смес. некоег. в-в, в совещи. ничтожном кол-ве, способно поглотить или колл. подавить актив. катал. Также в-ва кат. катал. ядот)
- 5) промотирование катал-ов (добавление к катал. в-ва, кот. не обладает катал-ич. св-вами у/далкого процесса, увел. актив. катал.)

29. Мех. кислотно-основных катализ. реак. и их классификация. Целемит и их св-ва. ТВ. к-ти как катализаторы.

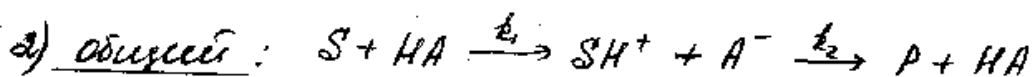
Многие орган. реак. ускоряются в присутствии в-в, которые относят к к-там и основаниям Аррениуса, Бренстеда, Льюиса. В соотв. с этим различаются три типа кислотного катализа:



к этому типу относится реак., ускоренные ионами гидроксония (H_3O^+).

быстрая стадия: активация субстрата

медленная стадия: отщепление протона



это реак., где протон передается катализу через внедренные протона в разг. мол. субстрата. Отличие от спец. катализа в том, что донором протона яв-ся не ион H_3O^+ , а любая к-та Бренстеда.

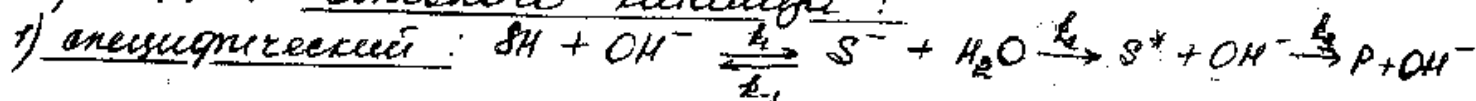
более быстрая стадия: распад молекулярного катиона

медленная стадия: образование промежуточного иона



в этом случае катализаторами яв-ся к-ти Льюиса. Объяснение роли катиона Льюиса как катализатора сводится к образованию или расщеплению донорно-акцепторной связи промежуточного след. с одним реагентом, кот. более легко образуется в реак. с мол. Второго реаг., благодаря наличию областей с повышенной или пониженной элект. плотностью.

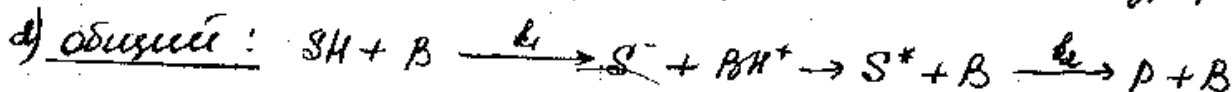
и три типа основного катализа:



по этому типу в реак. протот. след. яв-ся анионом и образуется либо присоед. иона OH^- , либо путем отрыва протона от мол. H_2O или др. реагента.

быстрая стадия: присоед. иона OH^- (осн. Аррениуса)

медленная стадия: отрыв протона (H_2O или др. реагент)



катализ осуществляется с пом. оснований Бренстеда, яв-ся акцепторами протонов, отрывающих от мол. субстрата SH с

образованием протон. анионов S^-

медленная стадия: образ. протон. аниона S^-

быстрая стадия: захват протона от слаб. к-той $ВН^+$

3) нуклеотильной:

в этом случае катализаторами яв-ся основания Льюиса, т.е. доноры электронных пар.

* к-та Аррениуса - это соед., образующее при дисс. в водн. р-ре ионы H^+ .

осн. Аррениуса - это соед., образ-ее при дисс. в водн. р-ре ионы OH^- .

* к-та Бренстеда - в-во, яв-ся донором протона.

осн. Бренстеда - в-во, яв-ся акцептором протона.

* к-та Льюиса - это акцептор неподеленной пары e^- .

осн. Льюиса - это в-во, яв-ся донором элект. пары, кот. может быть иона. d /образ. устойчивой элект. конфигурацией др. атома.

К тв. к-там, как катализаторам, относятся:

- катал. микр. к-ты (H_3PO_4 , H_3BO_3) на инертных катализаторах, угле и т.д;

- натур. мин-лы (каолинит, бектонит);

- смешанные оксиды ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ и т.п.);

- соли см. к-т ($AlCl_3$, $SnCl_4$ и др.)

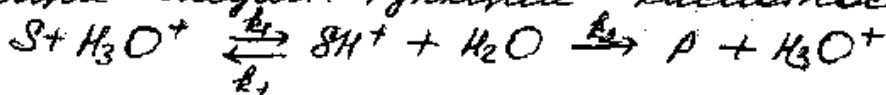
В гетер., как и при гомог., катализе имеют место реак., специф-ки ускоренные к-ми Бренстеда и Льюиса

Особое место среди гетер. катал-ов занимают цеолиты. Природные цеолиты - алюмосиликаты (около 40) содер. в своем соед. оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся строго регулярной структурой пор. Общ. хим. ф. $Me_nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$

Me - катион металла, n - его валентность.

Цеолиты обладают: высокой кат. активностью, так в протонированной форме и при замещении протона Me функционируют как силь. кат-ты, в деактивированной форме яв-ся слабыми к-ми; адсорб. св-ва, т.е. имеют пористую пространственную решетку.

30. Кинетика реак. слияния. кин. каталит. мех. и ингибирующие стадии. Функции кислотности Таммета.



ск-ть реак. в сооб. с озн. констант кин. :

$$W = k_3 [SH^+]$$

$$K_6 = \frac{a_{SH^+} \cdot a_{H_2O}}{a_S \cdot a_{H_3O^+}} - \text{const основности субстрата}$$

$$a_{SH^+} = \frac{K_6 \cdot a_S \cdot a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \Rightarrow \text{отношение конц. протонир. и непротонированной форм субстрата:}$$

$$\frac{[SH^+]}{[S]} = \frac{K_6 \cdot a_{H_3O^+} \cdot \delta_S}{a_{H_2O} \cdot \delta_{SH^+}} = K_6 h_0$$

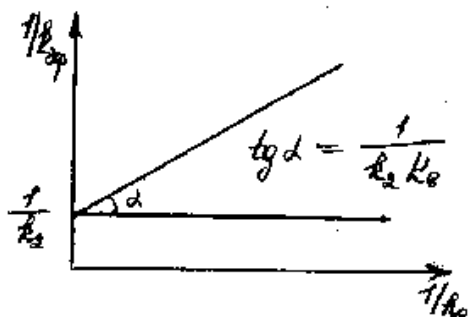
h_0 - кислотность среды, опред. с пом. индикатора с известной вел. K_6 .

Т.к. $[SH^+] + [S] = [S]_0$, тогда получим

$$[SH^+] = K_6 h_0 [S] = K_6 h_0 ([S]_0 - [SH^+]) \Rightarrow$$

$$[SH^+] = \frac{K_6 h_0 [S]_0}{1 + K_6 h_0} \Rightarrow W = \frac{k_3 K_6 h_0}{1 + K_6 h_0} [S]_0 = k_{app} [S]_0$$

$$k_{app} = \frac{k_3 K_6 h_0}{1 + K_6 h_0} = \frac{k_3}{1 + \frac{1}{K_6 h_0}}$$



$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_3 K_6 h_0}$$

Вторая стадия, в кот. образовавшийся катион SH^+ отщепляет протон с образованием прод. (P), протекает медленно и яв-ся лимитирующей стадией всего процесса.

Вел. $H_0 = -\lg h_0$ - кон. функ. Таммета. Обычно целая:

$$H_0 = pK_{BH^+} - \lg \frac{[BH^+]}{[B]}, \text{ где } B - \text{индикаторное основание, } BH^+ - \text{его протонир. форма,}$$

$pK_{BH^+} = -\lg K$ - где $K = \frac{[BH^+]}{[B]}$ можно изм. спектрофот.



в равновесных р-рах $\delta_B = \delta_{BH^+} = 1$, $a_{H_2O} = 1$, $a_{H_3O^+} = c_{H_3O^+}$

$$K_B = \frac{a_{BH^+} \cdot a_{H_2O}}{a_B \cdot a_{H_3O^+}} \Rightarrow \frac{[BH^+]}{[B]} = K_B \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \cdot \frac{\delta_B}{\delta_{BH^+}} = K_B f_0$$

$$f_0 = c_{H_3O^+} \text{ и } H_0 = pH$$

Функ. Таммета в-се аномалии pH в обл. жид. 0-12 и за пределами этого интервала характеризует проницающую способность среды.

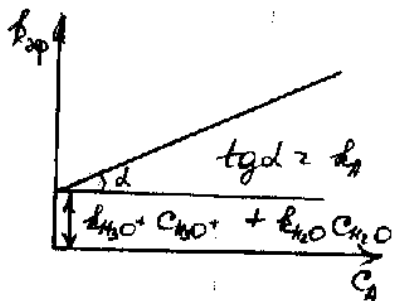
Функ. кинематическ. Таммета H_0 и соотв. f_0 могут быть использованы при описании кин. спейсиф. кин. катализа.

11. Кинетика реакции обычно кислотного и обычно основного катализа. Мех-изм реакции и лимитирующие стадии процесса. Ур-е Бренстеда и его аналог.

Общ. кислот. катализ: $S + HA \xrightarrow{k_1} SH^+ + A^- \xrightarrow{k_2} P + HA$
 - в кин. ур-ях превращения субстрата необх. учитывать наряду с катализ-им веществом к-той, так же и каталитическое внешнее ионов H_3O^+ и самой воды (реак. в вод. р-рах), тогда эк-во реак.:

$$W = (k_A C_{HA} + k_{H_3O^+} C_{H_3O^+} + k_{H_2O} C_{H_2O}) C_S = k_{app} C_S$$

если реак. происходит при const pH среды и конст. и катализатора, то она будет вести как реак. I порядка. Тогда, $k_{app} = k_A C_{HA} + k_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+} + k_{H_2O} \cdot C_{H_2O}$

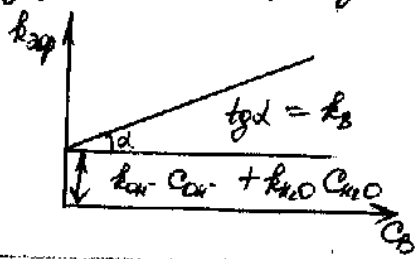


при заданном маг. pH, k_{app} линейно зав. от C_A слабой к-той, а если маг. pH меньше, опред. зав. k_{app} от $C_{H_3O^+}$.

Общ. основного катализ: $SH + B \xrightarrow{k_1} S^- + BH^+ \xrightarrow{k_2} S^* + B \xrightarrow{k_3} P + B$
 - как и в общ. кислот. катализе, необх. учитывать так же и каталитическое внешнее ионов OH^- и воды.

$$W = (k_B C_B + k_{OH^-} C_{OH^-} + k_{H_2O} C_{H_2O}) C_{SH}$$

при постоянстве pH среды и конст. катализатора, реак. будет I порядка с эфф. const: $k_{app} = k_B C_B + k_{OH^-} C_{OH^-} + k_{H_2O} C_{H_2O}$



при зад. маг. pH константа k_{app} линейно зав. от конст. катализ. C_B , а если маг. pH меньше, опред. зав. k_{app} от pH (C_{OH^-}).

Лимитирующей стадией: в общ. кислот. катализе - в-се стадии образования иона SH^+ , в общ. осн. катализе - стадии образования протон. актив. аминок.

Для общ. кин. и основного катализа Бренстедом
были установлены корреляционные соот. между
 $\text{const } k_{\text{н.т.}}$ и соотв. $\text{const } K_{\text{a}}$ катализирующих
к-т и $K_{\text{б}}$ катализирующих оснований:

$$k_{\text{н.т.},i} = \text{const } K_{\text{a},i}^{\alpha} \quad k_{\text{б.т.},i} = \text{const } K_{\text{б.т.},i}^{\beta}$$

это ур-е Бренстеда.

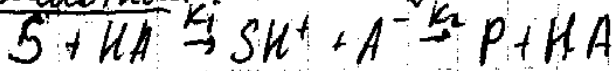
* если $\alpha \approx 0,1$ катализатором является растворитель,
к-то реак. слабо возрастает в р-рах даже отно-
сительно см. к-т.

если $\alpha \approx 0,5$ реак. в буферных р-рах ускоряется,
в основном под действием медленной стадии к-т,
случай общ. кин. катализа.

если $\alpha \approx 1$, катализатор действует буфере почти
целиком определяется содер. в кин. ионах
гидроксония, т.е. случай специф. кин. катализа.
аномально и по знак. показ. β .

31. Кинетика реакции общего кислотного и основного катализа. Механизмы реакций и лимитирующие стадии процесса. Ур-е Бренстеда и его анализ.

Кислотный:



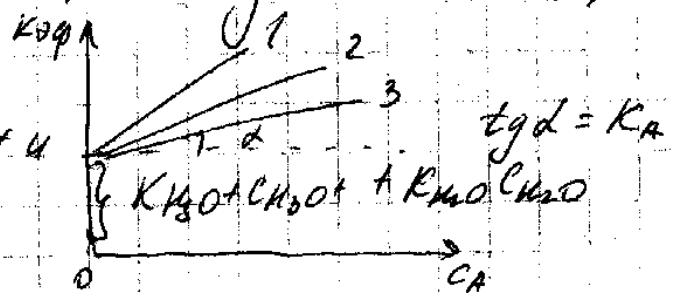
$$W_{кат} = (k_2 C_{SH^+} - k_{-2} C_{S^*} + k_{H_3O^+} C_{H_3O^+} + k_{H_2O} C_{H_2O}) C_S = K_{эф} C_S$$

Если реакция идёт при постоянных рН, среде и концентрации катализатора, то она будет вести себя как реакция 1^{го} порядка.

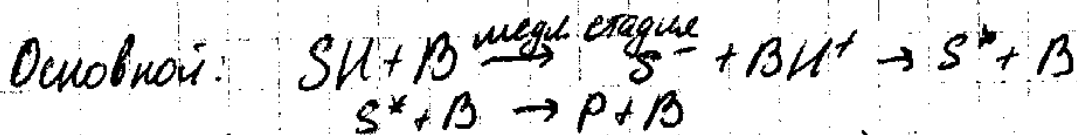
$$K_{эф} = k_2 C_{SH^+} + k_{H_3O^+} C_{H_3O^+} + k_{H_2O} C_{H_2O}$$

При заданной рН, $K_{эф}$ линейно зависит от $C_{амин}$ алабой кислоты.

Если значения рН меняются, определяют зав-ть $K_{эф}$ от $C_{H_3O^+}$ и из графика получают k_2 , $k_{H_3O^+}$ и k_{H_2O} .



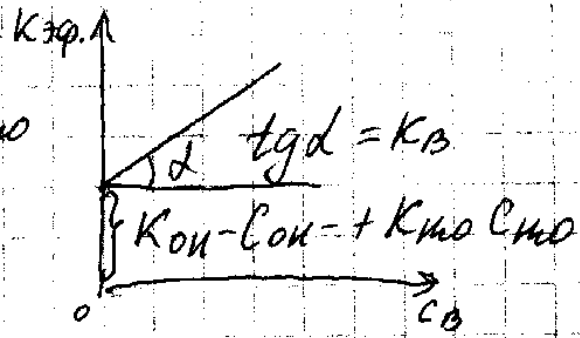
[1 - $C_2H_5COO^-$, 2 - $HC_2H_4COO^-$, 3 - $C_2H_5COO^-$]



$$W_{кат} = (k_2 C_B + k_{OH^-} C_{OH^-} + k_{H_2O} C_{H_2O}) C_{SH}$$

рН = const \Rightarrow 1^{ый} порядок

$$K_{эф} = k_2 C_B + k_{OH^-} C_{OH^-} + k_{H_2O} C_{H_2O}$$



Корреляционные соотношения Бренстеда между константами скорости и соответствующими константами ионизации $K_{a,i}$ катализирующих кислот и константами основности $K_{b,i}$ катализирующих оснований.

$$\left. \begin{aligned} k_{k,a,i} &= \text{const } K_{a,i}^{\alpha} \\ k_{k,b,i} &= \text{const } K_{b,i} \end{aligned} \right\} \text{ - соотношения Бренстеда.}$$

Если $d=0,1$ - катализатор-растворитель, d реакции слабо возрастает в р-х.

$d=0,5$ - реакции в буферных растворах ускоряются, в основном под действием недис. слабых кислот. (обыч. кат.-з)

$d=1$ - каталитич. действие буфера почти целиком определяется содержащимися в нем ионами гидроксоние, т.е. реакция - спец. кат.-з.

При постоянной энтропийной составляющей \Rightarrow корреляция между $E_{акт.}$ и температурой dH

$$E_a = \text{const} + d(\beta) \Delta H.$$

32. Корреляционные соотношения между температурами и энергиями активации радикальных процессов. Ур-е Тренкстедта, Ур-е Селленова для радикальных реакций.

Для реак. обыз. кинет. - осн. катализа, катализируемых n -ми или осн. были предложены коррел. соотнош.

Тренкстедта:

$$k_{111} = \text{const } K_a^d \quad k_p = \text{const } K_B^B$$

если представить эти выраж. в логариф. форме:

$$\ln k_{111} = \ln \text{const} + d \ln K_a \quad \ln k_p = \ln \text{const} + \beta \ln K_B$$

Важной ролью, кот. сыграли соотнош. Тренкстедта, яв-ся взаимосвязь энергий активации и темп. реак.

$$E_a = \text{const} + \alpha(\beta) \Delta H \quad \text{при постоянной энтропийной составляющей.}$$

Исследуя реак. радикалов, Селленов применил к подобным соотношениям для эндотермической реак.:

$$E_0 = 48,1 + 0,25 \Delta H, \quad \text{где } E_0 - \text{высота потен. барьера реак.}$$

для эндотермической реак.:

$$E_a = 48,1 + 0,75 \Delta H$$

32. Корреляционные соотношения между температурами и энергиями активации различных процессов. Уравнение Бренстеда. Ур-е Селенкова для радикальных реакции.

Для реакций общего кислотно-основного катализа, катализируемых кислотами или основаниями 4²⁰ гомологического ряда - соотношение Бренстеда - корреляционное уравнение между константами скорости и константами ионизации и основности соотв-х кислот и оснований в р-ре.

$$k_{KA} = C_A K_A^d$$

$$k_B = C_B K_B^p$$

где k_{KA} и k_B - const в катализа
 C_A и d - const, $d < 1$ } для гомологов
 C_B и p - const, $p < 1$ }
 K_A и K_B - const ионизации

Логарифмический вид:

$$\ln k_{KA} = \ln C_A + d \ln K_A \quad (1)$$

$$\ln k_B = \ln C_B + p \ln K_B$$

Для исключения C проводит сравнит. анализ, используя эталонное состояние катализ-х процессов с 1 субстратом кислот или оснований.

Для серии кислот или оснований

$$k_i/k_j = (K_i/K_j)^d \text{ или } \ln(k_i/k_j) = d \ln(K_i/K_j) \quad (2)$$

⇒ зная p_{KA} соединения можно рассчитать const скорость и скорость катализ. реакции

Реакции в конденсированной фазе ($\Delta S = \Delta F$)

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}\right) \text{ энергия Гиббса диссоциации} \quad (3)$$

$$k = K \frac{kT}{h} K^\ddagger = K \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}\right) \text{ E T-ча активации} \quad (4)$$

Логарифмируем (3) и (4), подставим в (1):

$$\Delta F^\ddagger = \text{const} + d \Delta F^\circ \quad 0 < d < 1$$

При пост. энтропийной составляющей: ($d < 1$)

$$E_a = \text{const} + \alpha \Delta H$$

Доршутти и Стомени при изучении замедл. разряда H_2O^+ на разных катодах:

$$E = 0,5F \Delta \varphi = 0,5Q$$

где F - число Фарадея, $\Delta \varphi$ - потенциал электрода,
 Q - теплота процесса.

Сейёнов после анализа данных по взаимодействию радикалов, активных с валентно-насыщ. молекулами для реакции типа $A + BC \rightleftharpoons AB + C$ предположил приближённые соотношения между энергией актив. E и теплотой Q

$$E = 48,1 - 0,25Q \text{ - экзотермизм}$$

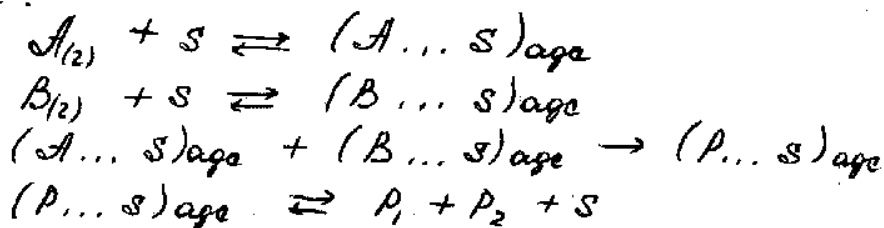
кДж/моль

кДж/моль

$$E = 48,1 + 0,75Q \text{ - эндотермизм}$$

При $Q \geq 192,5$ кДж $E_{\text{акт}} < 0$

33. Кинетика Ленгмюра-Хиншеловудца для реакции на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и формы есть равновесие в адсорб. слое (общ. случай)
 Мех-м Ленгмюра-Хиншеловудца: реак. протекает между двумя адсорб. в-вами на соседних центрах по схеме:



если допустить, что оба в-ва адсорбируются на одних центрах, т.е. конкурируют между собой, степени заполнения поверх. A и B (Θ_A и Θ_B):

$$\Theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}, \quad \Theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}, \quad \text{где } P_A, P_B - \text{ парц. давл.}$$

при условии, что прод. реак. адсорб. слабо, упр-е ск-ти реак.:

$$W = k \Theta_A \Theta_B = \frac{k \cdot K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

Выражение для ск-ти реак. упрощается:

а) при слабой адсорб. газоб, т.е. при малых знач. P_A и P_B , если $K_A P_A \ll 1$, $K_B P_B \ll 1$:

$$W = k \cdot K_A K_B \cdot P_A P_B \quad - \text{ реак. имеет I порядок по в-вам } A \text{ и } B, \text{ общ. порядок равен I.}$$

б) если в-во A силь. адсорб. и B слабо и выполняется условие $K_A P_A \gg 1 + K_B P_B$:

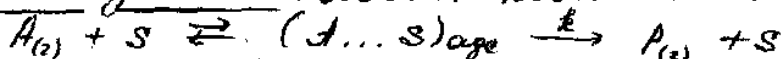
$$W = \frac{k \cdot K_B}{K_A} \cdot \frac{P_B}{P_A} = k_{\text{кат}} \cdot P_B \cdot P_A^{-1} \quad - \text{ реак. имеет I порядок по в-ву } B \text{ и минус I порядок по } A.$$

в) если в-во B силь. адсорб. и A слабо, при выпол. усл. $K_B P_B \gg 1 + K_A P_A$:

$$W = \frac{k K_A}{K_B} \cdot \frac{P_A}{P_B} = k_{\text{кат}} \cdot P_A \cdot P_B^{-1} \quad - \text{ реак. имеет I порядок}$$

по в-ву А и менше I - по В.

Общ. случай. Рассл. мономол. катализ. реак.:



по опред., ск-ть гетер. хим. реак. равна кол-ву в-ва, реаг. в ед. времени на ед. площ. поверх. катализатора:

$$w = \frac{dn}{S dt} \quad n - \text{кол-во реаг. в-ва в момент времени } t$$

S - общ. площ. поверх. катализ., на кот. идет процесс.

С др. стороны, согласно осн. постулат. хим. кин., ск-ть реак. прямо пропорц. поверх-сти конц. в-ва, кот. адсорб. на поверхности Θ_A , заметной мол. адсорб. в-ва А:

$$w = \frac{dn}{S dt} = k' \Theta_A = k \Theta_A$$

т.к. поверх. катализ. постоянна, вел. S можно ввести в const ск-ти $k'S = k$.

Испол., что $\Theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$

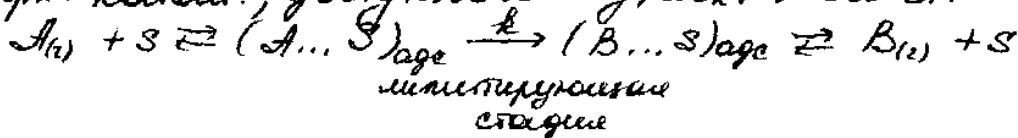
$$w = k \Theta_A = \frac{k K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

k - const ск-ти хим. реак.

K - const адсорб. равновесие.

Анализ получ. ур-е показывает, что при достаточн. в-ке давлений, когда $K_A P_A \gg 1$, получаем $w \sim k$, т.е. реак. имеет нулевой порядок по в-ву А.

По втор. случаю, когда прод. реак. также адсорб., уменьш. поверх. катализ. доступной для в-ва А:



Θ_B - доля поверх., покрытую прод. В при парц. давл. P_B , то Θ_A

$$\Theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \Rightarrow w = k \Theta_A = \frac{k K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

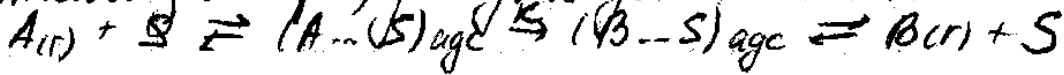
прод. В имеет роль ингибитора

• в-во А силь. адсорб.; $K_A P_A \gg 1 + K_B P_B \Rightarrow w = k$ - нулевой пор. по в-ву А.

• в-ва А и В слабо адсорб., $K_A P_A + K_B P_B \ll 1 \Rightarrow w \approx k K_A P_A$
 реак. имеет I порядок по в-ву А.

33. Кинетика Леншюра - Хиншельвуда для р-и на однородной поверхности катализатора. Особенности кинетики и записи константы равновесия в адсорбционной слое (общ. аугай)

Продукты р-и могут адсорб-се, уменьшив пов-ть катализатора, поэтому для в-ва А:



$$v = dn/dt = k' \theta_A \quad (\theta_A - \text{доля } S \text{ замещенной } A)$$

Если обозначить через θ_B - долю пов-ти, замещенной В при парц. давлении p_B , то:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$v = k \cdot \theta_A = \frac{k K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

Продукт В - ингибитор (конкурентное ингибирование). Если А очень сильно адсорбируется ($K_A p_A \gg 1 + K_B p_B$), то $v \approx k$

т.е. реакция имеет нулевой порядок по А и скорость достигает макс значения, т.к. все пов-ть замята А

Если оба в-ва А и В слабо адсорбируются ($K_A p_A + K_B p_B \ll 1$), то реакция 1-го порядка $v \approx k K_A p_A$.

Если р исл. в-ва достаточно низкое ($K_A p_A \ll 1 + K_B p_B$) и если В очень сильно адсорбируется ($K_B p_B \gg 1$), то

$$v = \frac{k K_A p_A}{K_B p_B} = k_{кат} \frac{p_A}{p_B}$$

1-ый порядок по А и " 1-ый по В

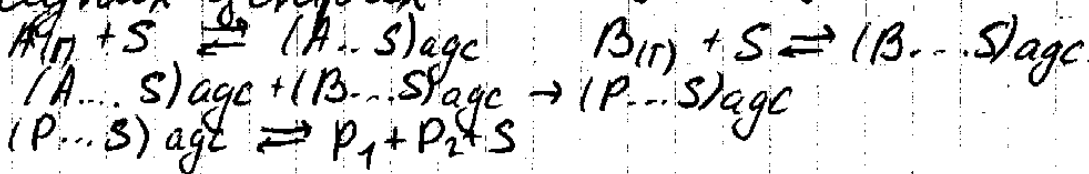
$$k_{кат} = k \frac{K_A}{K_B}$$

[ур-е Вант-Гоффа $K = K_0 e^{-\Delta H_{ads}/RT}$
ур-е Аррениуса $k = const e^{-E_a/RT}$]

$$E_{кат} = E_{a,k} + \Delta_{ads} H_A - \Delta_{ads} H_B$$

Механизм Леншюра - Хиншельвуда:

реакция протекает между 2 адсорбир. в-ми на соседних центрах



$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

а) Продукты реакции адсорбируются слабо =>

$$D = R \theta_A \theta_B = \frac{R K_A K_B P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

при малых P_A и P_B , если $K_A P_A \ll 1$, $K_B P_B \ll 1$

$D = R \cdot K_A K_B \cdot P_A P_B$
1-ый порядок по А и В, общ. порядок 2.

б) Если А сильно адсорбируется и В слабо ($K_A P_A \gg 1 + K_B P_B$)

$$D = \frac{R K_B P_B}{K_A} \frac{P_A}{P_A} = R_{кам} P_B \cdot P_A^{-1}$$

1-ый порядок по В, " " 1- по А. скорость ↓ при ↑ P_A за счёт вытеснения В с пов-ти.

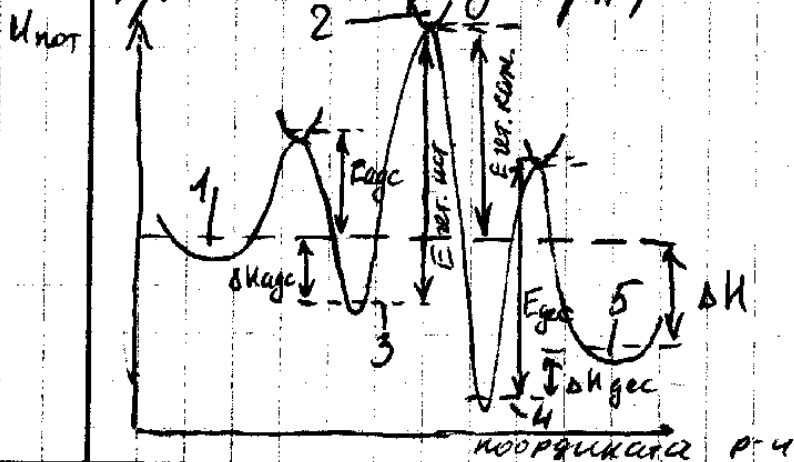
в) Если В сильно адсорбир и А слабо ($K_B P_B \gg 1 + K_A P_A$)

$$D = \frac{R K_A}{K_B} \cdot \frac{P_A}{P_B} = R_{кам} \cdot P_A \cdot P_B^{-1}$$

Скорость реакции пройдёт через max при:

$$P_A(max) = \frac{1 + K_B P_B}{K_A}$$

и постоянной P_B , затем медленно ↓ (на 10% при ↑ в 2 раза P_A)



- 1 - реагенты
- 2 - адсорбиров. комплексы
- 3 - адсорбир реагенты
- 4 - адсорбир продукты
- 5 - свободные продукты

24. Кинетика гетерогенно-каталитических реак. с диффу-ми сре кинетическим. Внеш. диффуз. (метод равнодействующей поверх.) Внутр. диффуз. кинетика (без воверда)

- при протекании хим. процесса происходит утилиз. ил в-в на поверх. катализатора и образ. продуктов реак. Тополнение первых и удаление вторых происходит за счет переноса в-ва из объема газ. (или жид.) фазы и обратно. Мех. это переноса - обычно диффузионный, т.к. в отсутствие принудительных потоков он обусловлен наличием градиента с реак. между объемом и поверх. Введем с ур-ми диффузии: $w_{диф} = dn/dt = -D S \cdot dc/dx$ при установившейся диффузии

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\delta} = -\frac{c_0 - c_s}{\delta} \Rightarrow w_{диф} = \frac{DS}{\delta} (c_0 - c_s)$$

c_0 - объемная конц. реагента, c_s - конц. реаг-то в-ва в поверх. слое, δ - толщина диффуз. слоя у поверх. катализ.

При внешнем диффуз. торможении (на неподвижных катализаторах) реак. зав. от ск-ти диффуз. потока реагента к поверх. Для реак. мономеров (I порядок) $w_s = k_s c_s$ при стационар. состоянии.

$$w_s = w_{диф} \quad k_s c_s = \frac{DS}{\delta} (c_0 - c_s) \Rightarrow c_s = \frac{1}{1 + \frac{k_s \delta}{D}} c_0$$

$$w_s = \frac{k_s S}{1 + \frac{k_s \delta}{D}} c_0$$

* при малых знач. отн. $k_s \delta / D \Rightarrow w_s = k_s S c_0$
 кин. ур-е реак. I порядка отн. c_0 .
 * при знач. $k_s \delta / D > 1 \Rightarrow w_s = DS/\delta \cdot c_0$

Внутр. диффуз. область наблюдается тогда, когда есть диффуз. в порах катализатора соизмеримый со ск-тью катализ-го превращения на стенках пор. Задача о внутр. диффуз. впервые была поставлена и решена Зельдовичем и независимо от него Тиле.

- задача Зельдовича:

ур-е кин. реак. на пористых катализаторах с учетом диффуз. торможения:

$$w = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{2}{n+1} \cdot k D_{эф} c_0^{n+1/2}}$$

где $D_{эф}$ - некое эквив. знач. коэф. диффузии.

• задача Штурма: рассеяние вращательных квантов и диффузия процессов в единичной поре-канале на рассеяние от углов

$$dW_{\text{диф}} = \pi r^2 D \frac{d^2 c}{dx^2} dx$$

$$dW_{\text{вращ}} = k c^n 2\pi r dx$$

В усн. стационар. : $dW_{\text{диф}} = dW_{\text{вращ}}$

$$\pi r^2 D \frac{d^2 c}{dx^2} = 2\pi r k c^n \Rightarrow r D \frac{d^2 c}{dx^2} = 2k c^n (1); \quad D\text{-коэффициент диффузии в-ва в порах}$$

в качестве крайних усн. для решения ур-я :

$c = c_0$, $x = 0$ и $dc/dx = 0$, $x = 1$. (в центре канала) (2)

введем безразмерную координату :

$$\xi = \frac{c}{c_0}$$

безразмерную координату : $\eta = x/\varepsilon$, ε - харак. длина поры

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{rD}{2k c_0^{n-1}}} \quad \eta = x \sqrt{\frac{2k}{rD} c_0^{n-1}}$$

тогда ур-е (1) в безразмер. координатах : $\frac{d^2 \xi}{d\eta^2} = \xi^n$

и реш. этого ур-я при крайних условиях (2) :

$$\xi = 1 \quad \text{при} \quad \eta = 0 \quad \text{и} \quad d\xi/d\eta = 0 \quad \text{при} \quad \eta = L \sqrt{\frac{2k}{rD} c_0^{n-1}} \equiv h$$

h - параметр Штурма.

34. Кинетика гетерогенно-каталитических р-й с диффузионными ограничениями. Внешний диффузионный (метод равнодоступной поверхности), внутренний диффузионный кинетика (без выв.)

В реальных гетерогенных катализ процессах большое влияние на скорость хим. превращений оказывают макроскопические факторы (перенос в-ва, температура, изменение размера и хим. состава поверхности).

Внешняя диффузионная область.

Скорость реакции в мономлек химосорбц. слое к-ра, когда реакция не тормозится диффузионными процессами: $w_s = R S C_s^n; n \geq 0$

При протекании химич. процесса происходит \downarrow исходных в-в на пов-ти катализатора и обр-е продуктов р-и. Происходит перенос в-ва из объема фазы и обратно. Механизм переноса - диффузионный, т.к. в отсутствие принудительных потоков он обусловлен наличием град с реагентов между V и S .

$$w_{\text{диф}} = dn/dt = -DS dc/dx$$

При установившейся диффузии:

$$dc/dx = \Delta C / \delta = D(C_0 - C_s) / \delta$$

толщина диф. слоя у пов-ти катализатора.

$$w_{\text{диф}} = DS(C_0 - C_s) / \delta$$

При внешней диффузионной торможении скорость р-и зависит от δ диф. потока реагента к поверхности.

Для р-и 1-го порядка: $w_s = R S C_s$

при стационарном сост-и: $w_s = w_{\text{диф}}$ и $R S C_s = \frac{DS}{\delta} (C_0 - C_s)$

$$\Rightarrow C_s = \frac{1}{1 + k\delta/D} C_0$$

$$w_s = \frac{kS}{1 + \frac{k\delta}{D}} C_0$$

При малых значениях отношения $k\delta/D$:

$w_s = kSc_0$ - кинет. ур-е р-и 1^{ого} порядка.
 При $Re/D > 1$:
 $w_s = D\delta/\delta \cdot c_0$ - ур-е переноса ($c_s = 0$)

Первую предел область, в которой можно пренебречь влиянием макрокинетич. факторов
 - кинетиическая область, где - внешнедиффузионная область.

Если в кинетич. области р-е может иметь различные порядки, то во внешнедиф. $n=1$.
 В ней наблюдается самый разрыв кат-ра по отношению к крупн. его газу.

Внутренняя диф. область (см. 35)

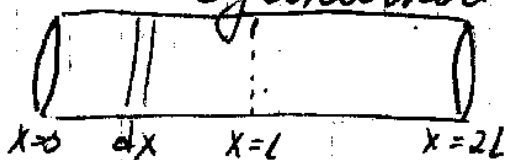
$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{\text{диф}} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

При протекании р-и, дополнил. источник в-ва
 $\frac{\partial c}{\partial t} = D \text{эф} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k \text{эф} c^n$

В стац-х условиях: $D \text{эф} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = k \text{эф} c^n$
 Краевые у-е: $c = c_0; x = 0$ и $c = 0, x = \infty$

$$w = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{2}{n+1} k D \text{эф} c_0^{n+1/2}}$$

Тиле: взаимодействие каталит. и диф. процессов в
 единой поре-канале
 Пора радиусом r и длиной $2L$,



$$w_{\text{диф}} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{диф}} = -\pi r^2 D \frac{dc}{dx}$$

$$dw_{\text{диф}} = \pi r^2 D \frac{d^2 c}{dx^2} dx$$

$$dw_{\text{кин}} = k c^n 2\pi r dx$$

Стац. условия: $r^2 D \frac{d^2 c}{dx^2} = 2 k c^n$

$\rho = q/\epsilon_0$ - безразмерн координата
 $\eta = x/\epsilon$ - безразмер. координата

$$\epsilon = \sqrt{\frac{2\pi r}{2R\epsilon_0^{n-1}}}$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 \rho}{d\eta^2} = \rho^n$$

$$\Rightarrow \eta = L \sqrt{\frac{2R}{\epsilon_0}} \epsilon_0^{n-1} \equiv h - \text{пар-р Тунел.}$$

1-ый порядок $h = L \sqrt{\frac{2R}{\epsilon_0}}$

$$\Rightarrow \rho = \frac{\text{ch}(h-\eta)}{\text{ch}(h)}$$

$$\left(\frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\eta=0} = -\text{th}(h)$$

$$\Rightarrow W_{\text{вытупугуер}} = -\pi r^2 D \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = \pi r^2 D \epsilon_0 \frac{h}{L} \text{th}(h)$$

↑ где $\frac{1}{2}$ группа порр.

$$f = \frac{W_{\text{вытупугуер}}}{W_{\text{кин}}} = \frac{\pi r^2 D \epsilon_0 h \text{th}(h)}{2\pi r L^2 R \epsilon_0} - \text{сменель уен-е нов-ту.}$$

$$\Rightarrow f = \frac{\text{th}(h)}{h}$$

$$h \geq 2; n=1$$

$$W_{\text{вытупугуер}} = f W_{\text{кин}} = 2\pi r h^2 \epsilon_0 / h$$

35. Кин. каталитический реак. во внутр. диффуз. области. Решением кин. задачи Зельдовича - Тиле ϑ / необратимой реакцией первого порядка.

Задача Зельдовича - Тиле.

Зельдович рассм. диффуз. в бесконечной слое катализатора как в квазиоднородную среду с эфф. коэф. диффуз. $D_{эф}$. Согласно δ закону Фика, число молей, появившихся в данной точке пространства на ед. объема в ед. времени благодаря диффуз. :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{диф} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \text{ при протекании кин. реак. пов.}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{эф} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_{эф} c^n, \text{ в стационар. условиях,}$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = 0 \Rightarrow D_{эф} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = k_{эф} c^n$$

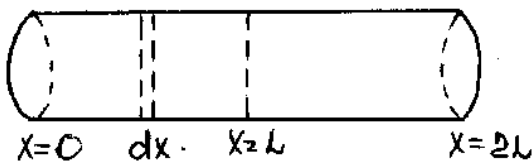
реш. ур-е при крайних условиях: $c = c_0, x = 0$ и $c = 0, x = \infty$

$$W = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{2}{n+1} k D_{эф} c_0^{\frac{n+1}{2}}} - \text{ур-е кин. реак. на пористых катализаторах с учетом диффуз. торможения.}$$

$D_{эф}$ - эфф. маг. коэф. диффузии

r - радиус зерна катализатора.

Тиле рассм. взаимосвязь каталитической и диффуз. процессов в ед. поре-канале на равном расея. от ее устья.



В том случае баллаке в-во относится к одной поре радиусом r и длиной $2L$. Рассм. поток в-ва $\frac{dn}{dt}$ через любое сечение как для

$$I \text{ Фика: } W_{диф} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{диф} = -\pi r^2 D \frac{dc}{dx}, \text{ } \pi r^2 - \text{попер. сеч. поры}$$

Градиенте потока при переходе от сеч. 1 к сеч. 2 составившей: $dW_{диф} = \pi r^2 D \frac{d^2 c}{dx^2} dx$

Ск-ть кин. реак. на поверх. кольца ($S = \pi r^2 dx$) :

$dW_{хим} = k c^n 2\pi r dx$, V_0 const. уел. $dW_{гип} = dW_{хим}$:

$$\pi r^2 D \frac{d^2 c}{dx^2} = 2\pi r k c^n \Rightarrow r D \frac{d^2 c}{dx^2} = 2k c^n (*)$$

D - диффузионный коэффициент, V_0 - скорость в порах.

V_0 как следствие краевых условий для решения этого ур-я: $c = c_0$, $x = 0$ и $dc/dx = 0$, $x = L$ (в центре гранул)

введем безразмерную конц.: $\xi = c/c_0$ (c_0 - конц. в-ва в газ. фазе у устья поры), тогда:

$$\frac{r D}{2k c_0^{n-1}} \cdot \frac{d^2 \xi}{dx^2} = \xi^n$$

и безразмерную коор. $\eta = x/\varepsilon$, ε - харак. длина поры

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{r D}{2k c_0^{n-1}}} \quad \varepsilon \text{ зав. от знан. } c_0, \text{ порядка реак., размера пор и тем-ры (через } D/\varepsilon)$$

$$\eta = x \sqrt{\frac{2k}{r D} c_0^{n-1}}$$

примем безразм. вел. ур-я (*): $\frac{d^2 \xi}{d\eta^2} = \xi^n (**)$

в зад. краевых уел. (**'): $\xi = 1$ при $\eta = 0$ и

$$d\xi/d\eta = 0 \text{ при } \eta = L \sqrt{\frac{2k}{r D} c_0^{n-1}} \equiv h - \text{ безразм. парам. параметр Тилле}$$

Для реак I порядка вел.:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{r D}{2k}}, \quad \eta = x \sqrt{\frac{2k}{r D}} \text{ и } h = L \sqrt{\frac{2k}{r D}} \text{ незав. от } c_0.$$

Тогда при реш. ур-я (***) с учетом краевых условий (**') получаем,

$$\xi = \frac{c}{c_0} = \frac{\text{ch}(h-\eta)}{\text{ch}(h)} \quad \text{при } 0 \leq \eta \leq h, \text{ где } \text{ch}(h) = \frac{e^h + e^{-h}}{2}$$

36. Основные положения теории Френкеля. Триггеры устойчивости ионов в растворах электролитов. Энергия крист. решетки и сольватации.

Основные положения Фр-са:

- 1) При рас-и мал-м неорг. и орг. кислот, оснований и солей диссоциируют на ионы
 $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$

Ионы - заряжен. частицы, которые состоят из отдель. атомов, или из группы атомов.

Ионы в растворе ведут себя подобно молекулам идеал. газа, т.е. не взаимодействуют друг с другом.

Модель: не рассматривается крист. дис-и электролитов, не учится электростатич. взаимодействия.

- 2) Диссоциация молекулы на ионы явл-ся неполной, только доля α - степень диссоциации, распадается на ионы; $(1-\alpha)$ - недиссоциир. доля.

При диссоциации 1 мол-лы элек-та образуете α ионов
 \Rightarrow Концентрация ионов в р-ре - αC , катион и анион

- $(1-\alpha)C$

Общая молярная концентрация: $(1-\alpha)C + \alpha C = C[1 + \alpha(\alpha - 1)]$

α - покажет во сколько раз \uparrow общ. молярная конц-я частиц в р-ре за счет диссоциации электролита.

- изотонический коэф-т Вант-Гоффа. = i

- 3) К процессу электролитической дис-и применимы закон действующих масс.

$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$ $[MA] = c(1-\alpha)$; $[M^+] = [A^-] = \alpha C$

$$K_{дис} = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \quad (I)$$

$\gamma = 1/c$ - разведение \Rightarrow при замене C на $1/c$ получаем закон разведения Оствальда.

$K_{дис} = const$ для данного электролита

$$\Rightarrow \alpha = (\sqrt{K + 4Kc} - K) / 2C \quad (II)$$

$K \gg 4c$ $\alpha \rightarrow 1$ - полная диссоциация

$K \ll 4c$ $\alpha \approx \sqrt{K/c}$ (III)

I, II и III применимы только для растворов симметр. бинарных электролитов.

2. механизма образования электролитов

1) При растворении NaCl происходит разрушение кристалла за счёт взаимодействия ионов с дипольным растворителем (Есольв. Эксперим.)

2) Растворение в H₂O HCl (газ): $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
 протон переходит от молекулы HCl к молекуле H₂O с образованием иона гидроксония. Образовавшиеся ионы H₃O⁺ и Cl⁻ вступают в ион-дипольное взаимодействие с избыточными молекулами H₂O.
 ΔE разрыва хим. связи H-Cl, компенсируется E связи протона с молек. H₂O в ионе гидроксония и E гидратации H₃O⁺ и Cl⁻

Энергия крист. решётки

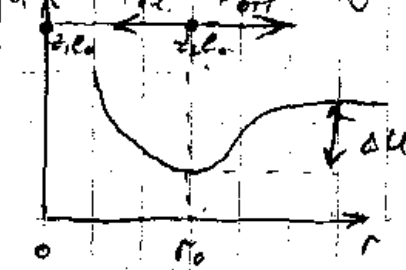
- работа, к-ю нужно затратить для разрушения решётки (т.е. для разведения составляющих её ионов на бесконечно > расстояния в вакууме. (рассчит-ся на 1 моль в-ва)

Метод Борна:

2 противоположно заряженных иона с z₁e₀ и z₂e₀ на расстоянии r

$$F_{эл} = - \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Первый ион закреплён в положении r=0



$F_{эл} < 0; F_{отт} > 0$
 $F_{отт} = B/r^n$ (B и n - const; n > 1)

$$F = F_{эл} + F_{отт} = - \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^n}$$

$$F = - \frac{dU}{dr} \text{ (U - потенциал системы)}$$

$$\Delta U = - \int_{r_0}^{\infty} F dr = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{B}{n r_0^{n-1}} \text{ (r}_0 \text{ - равновесное расстояние)}$$

- измен. Eпот, соотв-е удалению 2 рассматр-х ионов на бесконечно > расстояние

$$B = \frac{z_1 z_2 e_0^2 r_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0} \text{ (F=0 } \Rightarrow \text{ выражаем B)}$$

$$\Delta U = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Переходим к 1 молю в-ва:

$$\Delta G = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad \Delta G_{\text{насе}} \approx 770 \text{ кДж/моль}$$

A - const Маделунга (сумма ряда для крист. реш.)

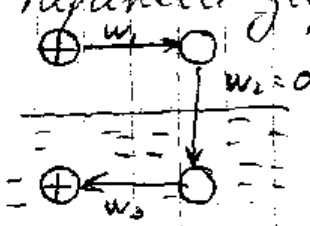
$n = 1 + 18 \cdot 10^4 / (\beta A e_0^2)$ где β - коэфт эмиссности

Энергия сольватации.

- Выигрыш в E , к-я получается при переносе иона из вакуума в растворитель. (не включает электростат. взаимодействие ионов, р-р электронейтрален)

Модель Борка:

- ион - заряженный шарик радиуса r_i , а растворитель - сплошная однородная среда с ϵ . В 3 этапа переноса заряда:
 - 1) разрыв шарика в вакууме
 - 2) перенос из вакуума шарика в растворитель
 - 3) зарядение шарика в среде



$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

\Rightarrow Напряженность поле χ (шля, к-я действ-т на заряд $+1$, наход. в среде на расстоянии r от заряда q):

$$\chi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} = -d\varphi/dr$$

\Rightarrow Электрический поток на пов-ти сферы радиуса r_i :

$$\varphi = - \int \chi dr = - \int_{\infty}^{r_i} \frac{q dr}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_i}$$

\Rightarrow Работа зарядения сферы:

$$W = \int_0^q \varphi dq = \int_0^q \frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_i} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i}$$

$$\Rightarrow W_1 = - \frac{z_1^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \quad W_3 = \frac{z_1^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon r_i}$$

$$-\Delta G_s = N_A \sum_i W_i = N_A \frac{z_1^2 e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad \Delta G_{\text{насе}} = 760 \text{ кДж/моль}$$

37. Теория ионных электролитов Дебая - Хюккеля: вывод формулы для потенциала ионной атмосферы в растворе 1,1-валентного электролита.

Электролит полностью диссоциирован ($\alpha=1$); растворитель представляет собой непрерывную среду с диэлектрической пост. ϵ , ионы взаимодействуют только по закону Кулона.

Ионы участвуют в хаотическом тепловом движении, выбирается центральный ион, k -й рассматривается как неподвижный. Вблизи него - другие ионы, характер распределения обусловлен полем центр. иона, тепловым движением ионов. Чем ближе к центр. иону, тем \rightarrow вероятность того, что там находится ион противоположного знака \Rightarrow центр. ион окружен ионной атмосферой.

Тепловое движение ионов приводит к размазыванию дискретных зарядов ионов. Объем заряд ионной атмосферы из-за электронейтральности равен по величине и противоположен по знаку заряду центр. иона $z_i e_0$.

Уравнение Пуассона в сферич. СК:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$$

ρ - объемная плотность заряда

Рассмотрим δV на r от центрального иона. Если локальная конц-я i -го иона в $\delta V = n_i$ ионов/ m^3 , а его зарядовое число = $z_i \Rightarrow$ полный заряд объема $\delta V = (z_i n_i z_i e_0) \delta V$, а объемная плотность $\rho = z_i^2 n_i e_0$.

Локальные конц-и n_i связаны с объемными n_{i0} ур-м Больцмана:

$$n_i = n_{i0} \exp(-W/kT)$$

Учит-ся только кулоновские силы; $W = z_i e_0 \psi$.

$$n_i = n_{i0} \exp(-z_i e_0 \psi / kT)$$

$$\rho = \sum n_{i0} z_i e_0 \exp(-z_i e_0 \psi / kT)$$

$e^x = 1 + x + x^2/2! + \dots$ учитываем первые 2 члена
 при условии $z_i e_0 \psi / kT \ll 1 \Rightarrow$ где разброс ρ -в.

$$\rho = - \frac{e_0^2}{kT} \sum n_{i0} z_i^2 \psi \quad (\text{т.к. } \sum n_{i0} z_i = 0) \quad (1)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = \alpha^2 \psi \quad (2)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{e_0^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \sum n_{i0} z_i^2} \quad (3)$$

$y = \psi r \Rightarrow \frac{d^2 y}{dr^2} = \alpha^2 y \Rightarrow$

Общее решение: $y = A_1 e^{-\alpha r} + A_2 e^{\alpha r} \quad (4)$
 $\psi = A_1 \frac{e^{-\alpha r}}{r} + A_2 \frac{e^{\alpha r}}{r} \quad (5)$

При достаточном удалении от центр. иона ($r \rightarrow \infty$) $\psi \rightarrow 0$
 $\Rightarrow A_2 = 0$. Подставляем 5 в 1 с учетом 3.

$$\Rightarrow \rho = -\epsilon \epsilon_0 A_1 \alpha^2 e^{-\alpha r} / r$$

\Rightarrow Заряд тонкой сферич. оболочки с радиусом r и толщиной dr : $dq = 4\pi r^2 \rho dr = -4\pi \epsilon \epsilon_0 A_1 \alpha^2 r e^{-\alpha r} dr$
 Полный заряд ионной атмосферы $-z_i e_0 \Rightarrow$

$$4\pi \epsilon \epsilon_0 A_1 \int_{\alpha a}^{\infty} \alpha r e^{-\alpha r} d(\alpha r) = z_i e_0$$

Если размеры ионов малы $a=0 \Rightarrow A_1 = z_i e_0 / 4\pi \epsilon \epsilon_0$
 Центры ионов могут сближаться до $a \Rightarrow$

$$\int_{\alpha a}^{\infty} \alpha r e^{-\alpha r} d(\alpha r) = -[\alpha r e^{-\alpha r} + e^{-\alpha r}]_{\alpha a}^{\infty} = (\alpha a + 1) e^{-\alpha a}$$

$$\Rightarrow A_1 = \frac{z_i e_0}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \frac{e^{\alpha a}}{1 + \alpha a}$$

Первое приближение D - X соот-т условию тонких ионов:
 $\psi = \frac{z_i e_0}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r}$

$$\psi_0 = \int \psi - \psi_i \Big|_{r \rightarrow 0}, \text{ где } \psi_i = \frac{z_i e_0}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r} - \text{пот-л центр. иона}$$

$$\Rightarrow \varphi_a = \frac{z_i \epsilon_0}{4\pi \epsilon_0} \left[\frac{e^{-\alpha r} - 1}{r} \right]_{r \rightarrow 0} - \text{потенциал ионной атмосферы.}$$

В:т выражение в скобках = $-\alpha \Rightarrow$

$$\varphi_a = -z_i \epsilon_0 \alpha / 4\pi \epsilon_0$$

$1/\alpha$ - радиус ионной атмосферы.

Изменили E центр иона за счет взаимодействия с ионной атмосферой: $\Delta U = -z_i^2 \epsilon_0^2 \alpha / 8\pi \epsilon_0$.

38. Первое и второе приближение теории Дебая-Хюккеля для расчета среднего ионного коэффициента активности

Линия. пот-я i -го иона: $\mu_i(N) = \mu_i^0(N) + RT \ln N_i + RT \ln f_i^{(M)}$

Отклонение от идеального поведения обусловлено E взаимодействием ионов с ионной атмосферой.

$$RT \ln f_i^{(M)} = N_A \Delta u = -N_A \frac{z_i^2 e_0^2 \rho}{8\pi \epsilon_0}$$

$\rho = R/N_A \Rightarrow$ основное уравнение 1^{го} приближения теории Д-Х для коэффициента активности отг. иона:

$$\ln f_i^{(M)} = - \frac{z_i^2 e_0^2}{8\pi \epsilon_0 RT} \sqrt{\epsilon n_0 z_i^2} = - \frac{z_i^2 e_0^3}{8\pi \epsilon_0 RT} \sqrt{2 \cdot 10^3 N_A} \sqrt{I}$$

I -ионная сила раствора.

$$I = 1/2 \sum c_i z_i^2$$

Для 1,1-валентного электролита

$$c_+ = c_- = c \quad \text{и} \quad I = 1/2 [c \cdot 1^2 + c \cdot (-1)^2] = c$$

$$\lg f_{\pm}^{(M)} = - z_i^2 h \sqrt{I}, \quad \text{где } h = 1,825 \cdot 10^6 / (\epsilon T)^{3/2} \text{ (д/моль)}^{1/2} \text{ K}^{3/2}$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-} \Rightarrow$$

$$\lg f_{\pm}^{(M)} = - h \sqrt{I} \frac{z_+ z_+^2 + z_- z_-^2}{z_+ + z_-}$$

$$z_+ z_+ = z_- z_- \Rightarrow \frac{z_+ z_+^2 + z_- z_-^2}{z_+ + z_-} = |z_+ z_-|$$

\Rightarrow Предельный закон Д-Хюккеля:

$$\lg f_{\pm}^{(M)} = - |z_+ z_-| h \sqrt{I}$$

Справ-ва только для разб-х растворов т.к.:

- 1) заряд ионов различающ в ионной атмосфере если пренебречь собств. объемом ионов \Rightarrow спр-во ур-е Пуассона
- 2) распределение Больцмана с условием эквипотенциальности только для разб-х.
- 3) не учитывается изменение диэл. проницаемости

r -ра по сравнению с диэлект. проницаемостью растворителя.

4) ионы летят к точкам

5) учит только кулоновских взаимодействий.

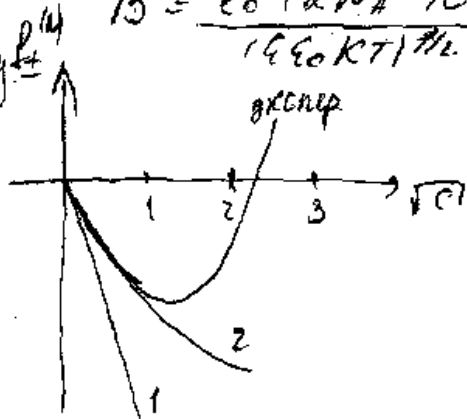
2^{ое} приближение учит собств. размер ионов

$$\Rightarrow A_i = \frac{z_i \epsilon_0}{4\pi \epsilon \epsilon_0} \frac{e z a}{1 + z a}$$

потенциал ион. атмосферы = $\lim_{r \rightarrow \infty} [\psi - \psi_i]_{r \rightarrow \infty}$

$$\log f_{\pm}^{(w)} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{D}}{1 + z a} = - \frac{|z_+ z_-| h \sqrt{D}}{1 + a \sqrt{D}}$$

$$B = \frac{\epsilon_0 (2 N_A \cdot 10^3)^{1/2}}{(4 \epsilon_0 k T)^{1/2}} = \frac{5,03 \cdot 10^{11}}{\sqrt{4 T}} \text{ м}^{-1} (\text{Фольт})^{1/2} \cdot \text{К}^{1/2}$$

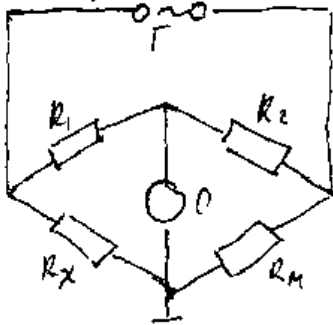


В кону-х $r \ll a$ часть молекулы связана ионами \Rightarrow добавление новых порций электролита должно сопр-е разруш-е сольватных оболочек и преодо-лением сил ион-дипол. взаимодей-я. Это эквивал пресби эр-та взаимн. отталкивание ионов над их притяжением $\Rightarrow f_{\pm} > 1$.

40. Удельная и эквивалентная электропроводность электролитов. Подвижности ионов. Формулировка закона Вальрауша.

Электропроводность (Э-ть) р-ра электролита обеспечивается за счёт потоков миграции ионов, причём в дан-ном р-ре. Эксперимент проводят так, чтобы не возникал градиент хим. потенциала (перем. ток).

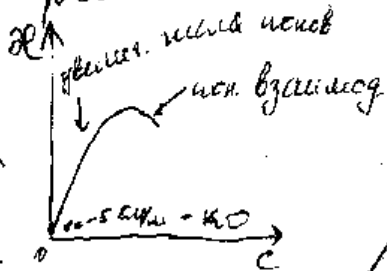
Э-ть р-ра определяют при помощи моста переменного тока, сравнивая сопротивление R_x с сопротивлением эталона R_n . Если мост находится в состоянии баланса, отсутствие перем. напряжения на клеммах осциллографа ϕ , то



Сопротивление р-ва: $R = \rho l / S$

$1/\rho = \alpha$ - удельная электропроводность - $\alpha = c / SR$ [$\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$] $\neq \text{Cm}^{-1}$

Удельная Э-ть р-ра характеризует Э-ть объема р-ра, заключенного между 2 параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м^2 и расположен на 1 м друг от друга.



Чтобы выдать Э-ть кон-конного взаимодействия, удель. электропроводность α делят на $z_+ z_- e$

$$\Lambda = \alpha / (z_+ z_- e) = \alpha / (z_+ |z_-| e)$$

Λ - эквивалентная электропроводность. Это Э-ть объема электролита, содержащего 1 г-экв раствор в-ва и находящегося между 2 параллельными электродами, к-е расположены на расстоянии 1 м друг от друга. [$\text{m}^2 / \text{cm} \cdot 2 \text{ экв} = \text{cm}^2 \text{ cm} / 2 \text{ экв}$]

Электрические подвижности - $u_i = v_i / X$ - средняя скорость движения иона при единичной напря-ти элек. поле.

В р-ре бинарного электролита ток переносит-ся катионами и анионами.

$$\text{grad } \mu_i = 0$$

$$\Rightarrow i = z_+ v_+ N_A j_+ + z_- v_- N_A j_- = -z_+ F u_+ c_+ \text{grad } \varphi - z_- F u_- c_- \text{grad } \varphi$$

Условие электронейтральности в р-ре любого электролита $z_+ c_+ = |z_-| c_- = d z_+ v_+ c = d |z_-| v_- c$

$$\Rightarrow i = -d z_+ v_+ c F \text{grad } \varphi (u_+ + u_-)$$

по закону Ома:

$$i = -\Lambda \text{grad } \varphi = -z_+ v_+ \Lambda c \text{grad } \varphi$$

$$\Lambda = d (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (1)$$

$\lambda_+ = F u_+$; $\lambda_- = F u_-$ - подвижности ионов.

В растворах сильных электролитов, где $\kappa \cdot d = 1$

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (2)$$

при бесконечном разведении, когда $d \rightarrow 1$

$$\Lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \quad \text{предельная подвижность} \quad (3)$$

1, 2, 3- закон Кольрауша.

Физическая сущность: в р-ре электролита катионы и анионы переносят электр. ток независимо друг от друга.

Для разбавл-х р-в слабых электролитов:

$$\Lambda = d \Lambda^0 \quad (\text{согласно с теор. Аррениуса})$$

$$\lg \Lambda = \text{const} - \frac{1}{2} \lg c$$

Для разб-х р-в сильн. электролитов

$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const} \sqrt{c} \quad - \text{не совм. с Аррениусом}$$

41. Число переноса, их зависимость от концентрации р-ра. Методы определения числа переноса

Для нахождения эл-ти отдельного иона нужно дополнительно знать долю тока, переносимую катионами и анионами. Доля тока i - число переноса данного вида ионов (эл. число переноса)

Экспериментально измеряем число переноса ионного компонента t_i - число грамм-эквив в этого компонента, перенесенных в напр-и катода (анода) при прохождении через р-р 1 фарадея (96500) элект-ва.

Расши-м только системы, в к-х электр число переноса совпадает с числом переноса ионного компонента.

$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

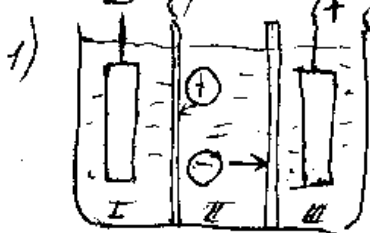
t_+ - число переноса катиона и аниона

Если р-р содержит несколько электролитов, число переноса i -го иона:

$$t_i = \frac{z_i | c_i \lambda_i}{\sum_k z_k | c_k \lambda_k} = \frac{z_i | c_i \lambda_i}{\alpha}$$

$$t_+ + t_- = 1$$

Методы определения



Электрохим. ячейка с пористой перегородками

В каждой отсеке есть M_1, M_2 - с концы С. Оба электрода из металла М. Пропускаем 1 фарадей \Rightarrow на катоде разрядится 1 г-экв

катионов; через перегородку в I из II войдет t_+ г-экв катионов и выйдет в II из I t_- г-экв анионов.

Убыль в I отсеке t_- г-экв анионов, и катионов.

Если через мембру пропустить Q катионов, то убыль сам в I: $\Delta n_I = t_- Q / F$. Знаем V_I и: $\Delta c_+ = t_- Q / (F V_I)$

Метод Гитторфа: по изменению концентрации р-ра.

Исходные приведены к одинаковому кат. су растворителе в отсеке.

$$n_2^{(кон)} - n_1^{(кон)} [C_{кно}^{(кон)} / C_{кно}^{(кон)}]_2 = t_- Q / F$$

2) $\left\{ \begin{aligned} D_i^0 &= \frac{RT}{12 \cdot z_i F} u_i^0 = \frac{RT}{12 \cdot z_i e} u_i^0 ; \text{ при } c_i \rightarrow 0, f_i \rightarrow 1; D_i = D_i^0 \\ u_i &= u_i^0 \Rightarrow \text{ур-е Нернста-Дункера} \end{aligned} \right.$

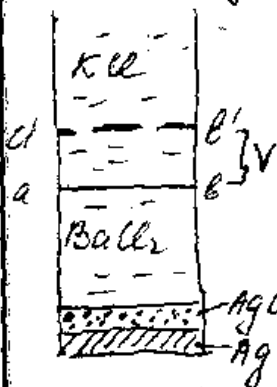
$$t_+ = \frac{z_+}{z_+ + z_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

$$\Delta \psi_{групп} = \frac{\phi_- + \phi_+}{z_+ D_+ + z_- D_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

$$\Rightarrow \Delta \psi_{групп} = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} = (2t_- - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

Электрохимич. экв. с 2 одинак. электродами и границей 2-х растворов одинак. состава, но разн. кон-ц. по направлению. $\Delta \psi$ определяют сила переноса.

3) Метод движущейся границы



В дно трубки впади серебр. электрод, кон-ц. $C_{кк}$ и $C_{кк}^2$ такие, что выполнят $t_{к^+} / t_{к^+} = C_{кк} / C_{кк}^2$
 $t_{к^+} < t_{к^+}$

При пропуск. тока происходит движение катионов снизу вверх, граница перемещ. и сам-ца $a'b'$

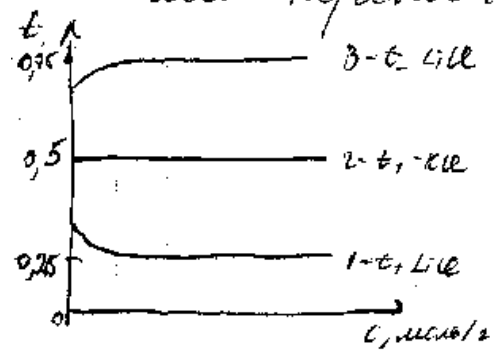
$$\rightarrow t_+ Q = z_+ F C_+ V$$

$$t_{к^+} = C_{кк} F V / Q$$

Но движ-ца и анода вниз $\Rightarrow \Delta V = (V_{AgCl} - V_{Ag} - t_{к^+} V_{кк}) Q / F$

$$\Rightarrow t_{к^+} = C_{кк} F (V - \Delta V) / Q = C_{кк} F V / Q - (V_{AgCl} - V_{Ag} - t_{к^+} V_{кк}) C_{кк}$$

шала переноса зависит от кону-и



При $c=0$ получаем предельные шала переноса t_i^0 .

$t_i^0 = 0,5 \Rightarrow t_i \approx \text{const}$ при $\uparrow c$.

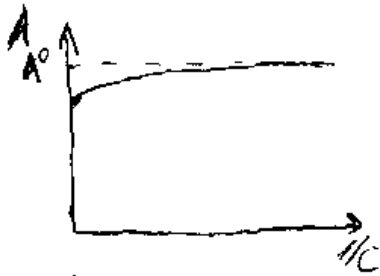
$t_i^0 < 0,5 \Rightarrow$ при $\uparrow c$ эффект шала переноса \downarrow

$t_i^0 > 0,5 \Rightarrow$ при $\uparrow c \uparrow$ шала пер.

Повышение T незначительно влияет

42. Зависимость АКВВ, электропроводности от T и концентрации р-ра. Уравнение Омзегера.

$$\Lambda = \alpha / (c z_+ \nu_+) = \alpha / (c |z_-| \nu_-)$$



при $c \rightarrow 0$ Λ стремится к предельному значению Λ^0 отсутствию ион-ионного взаимодействия

В неравновесии ион существует в атмосфере облучения. 2 эр-та, торможение движется центр иона: электрофоретический и релаксационный эффект.

Электрофоретический: ион под действием внешнего электр. поле перемещается в потоке движется ему навстречу противоионов. \Rightarrow для 1,1-электролита:

$$\Delta \lambda_0 = \frac{|z_-| \epsilon_0^2 N_A \alpha}{6 \pi \eta} = \frac{|z_-| \epsilon_0^2 N_A}{6 \pi \eta} \left(\frac{2 k_B T}{\epsilon_0 \epsilon k T} \right)^{1/2} \sqrt{c} = |z_-| \nu_0 \sqrt{c}$$

Релаксация эр-та торможение обусловлено конвекцией вращением разрушения ионной атмосферы.

Центр ион. ат. р-ра смещен на ϵ от положения и.и. \Rightarrow на и.и. действует электростат. возмущение, к-е и замедляет его движение. \Rightarrow ослабление внешнего поля:

$$\lambda_i = (\lambda_i^0 - |z_-| \nu_0 \sqrt{c}) [1 - \Delta X / X]$$

φ -ла Диттштейна - Шмидтовского:

$$\nabla^2 = 2 D_i t$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{1}{2 \pi_i \alpha^2} \approx \frac{v_0}{2 k T \nu_i \alpha^2}$$

За время τ центр ион успевает переместиться на расстояние $\epsilon \approx \nu_i \tau = \nu_i X \tau = v_0 X / 2 k T \alpha^2$.

$$\Delta X \approx \frac{1}{\alpha^{-1}} \frac{v_0}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon (\alpha^{-1})^2} = \frac{v_0 \alpha^3}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta X}{X} \approx \frac{e_0^2 \alpha}{8\pi \epsilon_0 \epsilon K T}$$

Упр-е Онзагера на основе теории Ф-Х.

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{(2 - \sqrt{2}) e_0^2 \alpha}{24\pi \epsilon_0 \epsilon K T} = \frac{(2 - \sqrt{2}) e_0^3}{24\pi \epsilon \epsilon_0 K T} \left(\frac{2 \cdot N_A \cdot 10^3}{\epsilon_0 \epsilon K T} \right)^{1/2} \sqrt{C} = v_p \sqrt{C}$$

$$\lambda_i = \lambda_i^0 - (v_a + v_p) \lambda_i^0 \sqrt{C}$$

Сложив выражения для λ_+ и λ_- :

$$\Lambda = \Lambda^0 - (2v_a + v_p \Lambda^0) \sqrt{C}$$

Зависимость от T .

$$\lambda_i^0 = |z_i| e_0^2 N_A / (6\pi \eta r_i) \quad \eta - \text{вязкость.}$$

$$\Rightarrow \text{при } \uparrow T \quad \eta \downarrow \Rightarrow \lambda_i^0 \uparrow$$

$$\lambda_i^0 = t_i^0 \Lambda^0 - \text{предельная величина}$$

Числа переноса значительно не меняются.

$$\Rightarrow \Lambda^0 \uparrow$$

43. Процессы диффузии и миграции в растворах электролитов. Пла Нернста-Эйнштейна. Диффузионный потенциал на границе 2 растворов

Вызвать неравновесные явления в р-ре эл-та можно неск. способами:

- 1) Изменение конц-и (активности) растворенного в-ва в 1 г-ти р-ра по отношению к другой без изменения хим. состава р-ра.
 Количество перескоков данной г-стицы i в направлении x , её конц-и $>$ чем кол-во перескоков г-стицы в обратн направлении \Rightarrow поток диффузии.
- 2) Наложение электрического поле, к-е вызовет направленное перемещение заряд-х г-стиц.
 \Rightarrow Изменяется вероятность перескоков по полю и против поле. Катоды по полю $>$ против поле, для анодов наоборот \Rightarrow возн-т потоки миграции катионов и анионов.
- 3) Изменение состава р-ра по отношению к равновесной концентрации возможных для данной системы веществ.

Поток диффузии j_D - кол-во г-стиц, диффундирующ. через единичную площадку в единицу времени, пропорционален конц-и этих г-стиц c_i и градиенту их химич. потенциала.

$$j_D = - \frac{D_i}{2\lambda N_A} \exp\left(-\frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT}\right) \text{grad } \mu_i$$

$$j_D = - D_i \text{grad } c_i \quad ; \quad D_i - \text{коэф-т диффузии}$$

$$D_i = \frac{k_D}{z_i} RT \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i}\right) - \text{1-й чл-н Фика}$$

Поток миграции j_M - пропорционален конц-и ионов c_i и градиенту электрического потенциала

$$j_M = \frac{z_i}{12.1} u_i c_i \text{grad } \varphi$$

$u_i = \varphi_i / \chi$ - электрическая подвижность.
 $\chi = -\text{grad} \varphi$ - напря-ть поле

Общ. поток ионов: $j = j_D + j_M$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i - z_i F \varphi$$

Фрагмент электрохимич. потенциала - общ. сила.

$$\text{grad} \bar{\mu}_i = \text{grad} \mu_i + z_i F \text{grad} \varphi$$

$$j_D + j_M = 0 \Rightarrow \text{grad} \bar{\mu}_i = 0$$

$$\Rightarrow \text{grad} \mu_i = -z_i F \text{grad} \varphi$$

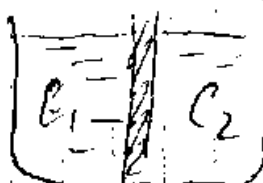
$$\Rightarrow j_D = -j_M = -\frac{u_i c_i}{|z_i| F} \text{grad} \mu_i$$

$$k_D = u_i / |z_i| F$$

$$\varphi_i = u_i \frac{RT}{|z_i| F} \left(1 + \frac{d \ln f_i}{d \ln c_i} \right)$$

При $c_i \rightarrow 0$, $f_i \rightarrow 1$, $\varphi_i = \varphi_i^\circ$ и $u_i = u_i^\circ$

$$\varphi_i^\circ = \frac{RT}{|z_i| F} u_i^\circ = \frac{RT}{|z_i| l_0} u_i^\circ - \text{ур-е Нернста-Дункит}$$

 $c_1 > c_2 \Rightarrow$ Миграция ионов из c_1 в c_2

$$j_{\pm} = -D_{\pm} \text{grad} c_{\pm} \mp \frac{|z_{\pm}| F}{RT} D_{\pm} c_{\pm} \text{grad} \varphi$$

т.к. в стационарных условиях $j_+/c_+ = j_-/c_-$

$$\frac{D_+}{c_+} \text{grad} c_+ + \frac{z_+ F}{RT} D_+ \text{grad} \varphi = \frac{D_-}{c_-} \text{grad} c_- - \frac{|z_-| F}{RT} D_- \text{grad} \varphi$$

$$c_+ = \nu_{\pm} c \Rightarrow \text{grad} c_+ / c_+ = \text{grad} c_- / c_- = \text{grad} c / c$$

$$\text{grad} \varphi = \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{RT}{F} \frac{\text{grad} c}{c}$$

$$\Rightarrow \varphi = - \frac{(z_+ + |z_-|) D_+ D_-}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \frac{\text{grad} c}{c}$$

$$j = \partial c = - \partial \varphi_{\text{ред}} \text{ grad } c$$

$$\partial \varphi_{\text{ред}} = \frac{(z_+ + |z_-|) \varphi_+ + \varphi_-}{z_+ \varphi_+ + |z_-| \varphi_-}$$

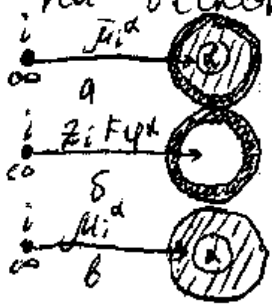
Усреднение от c_1 до c_2

$$\Delta \varphi_{\text{ред}} = \frac{\varphi_- + \varphi_+}{z_+ \varphi_+ + |z_-| \varphi_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

44. Разности потенциалов в электрохимических системах. Потенциалы Вольта и Гальвани. Потенциал нулевого заряда и методы его определения.

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + z_i F \varphi^*$$

Проводящая сфера α имеет форму сферы и весь электрический заряд сосредоточен в тонком поверхностном слое, а заряженная галтница i находится в вакууме на бесконечно большом расстоянии от сферы α (в).



Если перенести галтницу внутрь сферы α , то затратим работу $\times N_A = \mu_i^*$. Электрохимический потенциал галтницы i в α равен работе перенесения моле компонента i из ∞ в вакууме внутрь данной сферы.

Разделим работу на химическую и электростатическую составляющие. Предположим, что с сферы α можно снять заряды, покрыв. слой, иодери. поверхн. поток χ^* . Он обусловлен определенной ориентацией молекул на поверхности диллоид (дле растворов). На границе металл-вакуум χ возникает из-за того, что электронный газ галтнично смещается относительно ионов кристаллической решетки металл и вместе с их "+" зарядами образует диллоидный слой.

Если в такую заряде, оболочку внести из ∞ i с зарядом $z_i e_0$, то нужно затратить работу $z_i F \varphi^*$ (а) \times работу на $N_A \Rightarrow$ электрохимический потенциал - $z_i F \varphi^*$. φ^* - внутренний потенциал сферы α .

$$\varphi^* = \psi^* + \chi^* \quad (\psi^* - \text{внешн. пот., } \chi^* - \text{поверхностной}).$$

φ^* - работа перенесения единичного заряда, не взаимодействующего со средой, из бесконечности в вакууме в данную точку.

Рассмотрим работу внесение заряженной галтницы i из вакуума внутрь оставш. незаряд. сферы (в), или метал-

ной также пространственно разделенных зарядов на поверхности. * на M_1 -работе дает μ_i^* , т.е. химич. потенциал частица i в фазе α . Если α - бесконечно разбавленной р-р, а частица i явл-ся ионом, то величина μ_i^* обусловлена E ион-дипольного взаимодействия = симметрической E сольватации.

Экспериментальному определению доступна работа перенесения только реальной частицы (e , иона...)

$$\Rightarrow \mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha} = [\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}] + (\varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha}) z_i F.$$

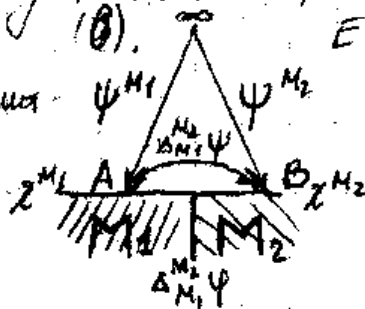
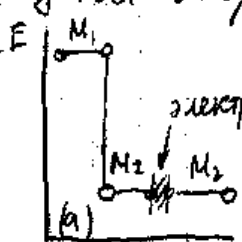
Электрич. разность потенциалов можно измерить лишь между точками, к-е находится в одинаковых по хим. составу фазах. В этих условиях $\mu_i^{\beta} = \mu_i^{\alpha}$ и $\varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha} = (\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}) / (z_i F)$

Если точки расположены в разн-х по хим. составу фазах, то электрич. разность потенциалов между ними измерить невозможно. Нельзя измерить разность внутренних потенциалов на границе 2 фаз

$$\Delta_d^{\beta} \varphi = \varphi^{\beta} - \varphi^{\alpha} \quad - \quad \underline{\text{гальвани-потенциал}}$$

Теория Вольта:

(а) разность потенциалов на концах электрохим. цепи сосредоточена на границе 2 металлов M_1 и M_2



$E = \Delta_{M_1}^{M_2} \psi = \psi^{M_2} - \psi^{M_1}$ - вольта-потенциал на границе 2 металлов, разность внешн. пов. На рис. (б) точки А и В расположены в пределах 1^{ой} и той же фазы (воздух у пов-ти M_1), $\Rightarrow \Delta_{M_1}^{M_2} \psi$ можно померить (контактная разность потенциалов)

Теория противоречит зависимости ЭДС от концентрации в-в, участвующих в электрохим. процессах.

\Rightarrow Теория Нернста: на границе 2 различных

Ме скачок потенциала не возникает, а ЭДС цепи обусловлена алгебрами скачков потенциала в ширинных двойных слоях на границах р-ра с обоими электродами (δ) $\Delta\varphi_1, -\Delta\varphi_2$. Вольт- φ на границе $M_1-M_2 = \delta$, гальвани- φ на границе электрод-р-р обусловлен образованием двойного слоя.



Осуществим перенос \pm вообрат. заряда q с одного куска M_1 в правый; из точки внутри M_1 в точку в воздушной фазе вблизи M_1 (работа переноса $= \chi_{M_1}^M$); затем из точка вблизи M_1 в точку возд. фазы вблизи M_2 (работа $\Delta_{M_1}^{M_2} \varphi$); из точки вблизи M_2 в точку в возд. фазе вблизи р-ра ($\Delta_{p-r}^{M_2} \varphi$); из точки вблизи р-ра в точку вблизи правого куска M_1 ($\Delta_p^{M_1} \varphi$) и из точки вблизи M_1 внутрь M_1 ($\chi_{M_1}^M$)

$$E = \Delta_{M_1}^{M_2} \varphi + \Delta_p^{M_1} \varphi - \Delta_{p-r}^{M_2} \varphi$$

$$\Delta_p^{M_1} \varphi = \chi^p + \Delta_p^M \varphi - \chi^M$$

$$\Rightarrow \Delta_p^M \varphi = \chi^p - \chi^{p(M)} + \Delta\varphi + \chi^{M(p)} - \chi^M = \Delta\varphi + \delta\chi^M - \delta\chi^p$$

где $\delta\chi^M$ - изменение пов. φ M_1 , обусловленное его контактом с р-м.

$$E = \Delta_{M_1}^{M_2} \varphi + (\delta\varphi_1 - \delta\varphi_2) + (\delta\chi_1^M - \delta\chi_2^M + \delta\chi_2^p - \delta\chi_1^p)$$

При слабом взаимодействии M_1 (M_1 и M_2):

$$E \approx \Delta_{M_1}^{M_2} \varphi + (\delta\varphi_1 - \delta\varphi_2)$$

Если $q=0$, $\Delta\varphi_1 = \Delta\varphi_2 = 0$:

$$\Rightarrow \Delta E_q = 0 \approx \Delta_{M_1}^{M_2} \varphi$$

- разность нулевых тожек 2 металлов \approx равна их вольт-потенциалу.

Электроодный потенциал, при котором на пов-ти электрода нет свободных зарядов ($q=0$) - потенциал нулевого заряда $E_q = 0$.

$$\varphi_0 = (F E_2) q - (E_1) q = 0 \approx \Delta\varphi - \text{разность гальвани-}\varphi$$

$$1) \varphi_0 = E - E_{f=0}$$

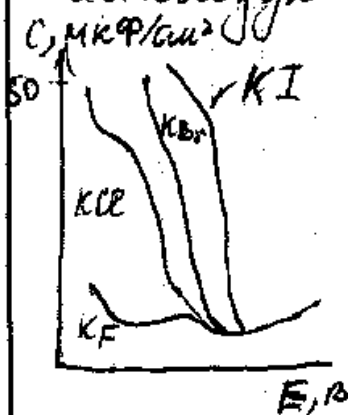
tg угла наклона зависит от $E - C$ - емкость

$$C = dq/dE$$

$$q = \int_{E_{f=0}} C dE$$

⇒ Измерение емкости в разбавл. р-х симметр. ПИВ позволяет опр-ть $E_{f=0}$. (КФ)

2) Для определения $E_{f=0}$ в ПАВ электролите, где min. на C, E -кривой в разб-и р-ре не совпадает с $E_{f=0}$ используют метод "обратного интегрирования".



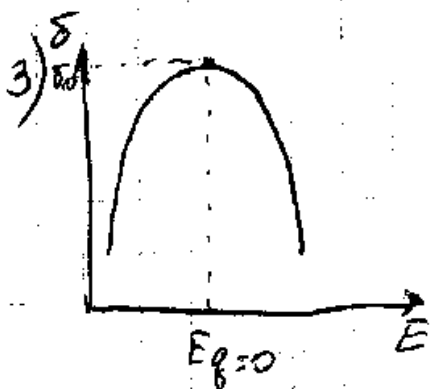
Из величины q в области совпадения C, E -кривых, к-я расчит. по $C(КФ)$, вычитают площадь под кривой емкости в исслед. р-ре. Потенциал, при к-м в рез-те такого вычитания уменьшается знак заряда = $E_{f=0}$ в р-ре.

Вопрос:

Измерение емкости C : метод с мостом переменного тока,

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_x} + \frac{1}{C_{в.э.}}$$

мостов. электрод. вспомог. электрод.



⇒ по электрокатич. кривой, по положению max.

45. Электрохимический потенциал. Условие равновесия на границе электрода с раствором и в электрохимической цепи. Уравнение Нернста.

Электрохимический потенциал заряженных частиц i определяется производной от величины \bar{G} по числу молей данного компонента:

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \bar{\mu}_i dN_i + F \sum_i z_i \varphi dN_i$$

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}}$$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad \left[\mu_i = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}} \right]$$

На границе раздела фаз необходимо указывать к какой фазе относительна $\bar{\mu}_i, \mu_i, \varphi$

$$\bar{\mu}_i^x = \mu_i^x + z_i F \varphi^x$$

Предположим, что на границе электрод-раствор в результате протекания процессов с участием заряженных и незаряженных частиц уст-е равновесие:

$$\nu_A A + \nu_B B + \dots \rightleftharpoons \nu_L L + \nu_M M$$

$$d\bar{G} = -SdT + Vdp + \sum_i \bar{\mu}_i dN_i = -SdT + Vdp + \sum_i (\nu_i \bar{\mu}_i) d\xi$$

$\xi = N_i/\nu_i$ - масса реакт. в-ва, выраженная в экв.

Условие равновесия: $\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \sum_i (\nu_i \bar{\mu}_i) = 0$

Пример установление электрохим. равновесия на границе раздела фаз.

1. Me с раствором, содержащим ионы этого же Me. При установлении равновесия происходит выравнив. электрохимич. потенциалов ионов M^{z+} в р-ре и кристал. решетке Me:

$$M^{z+}(Me) \rightleftharpoons M^{z+}(p.p)$$

При равновесии $\bar{\mu}_{M^{z+}}^M = \bar{\mu}_{M^{z+}}^{p.p}$ или

$$\mu_{M^{z+}}^M + z_+ F \varphi^M = \mu_{M^{z+}}^{p.p} + z_+ F \varphi^p$$

Гальвани-потенциал на границе Me-p.p:

$$\Delta_p \varphi = \varphi^M - \varphi^p = (\mu_{M^{z+}}^{p.p} - \mu_{M^{z+}}^M) / (z_+ F)$$

Т.к. $\mu_{M^{2+}}^p = \mu_{M^{2+}}^o + RT \ln a_{M^{2+}}$, а $\mu_{M^{2+}}^M = \text{const}$

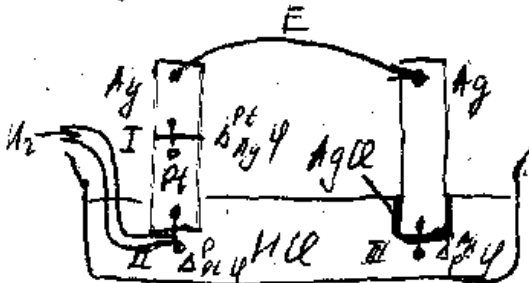
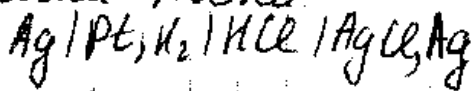
$$\Delta_p \phi = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{2+}} - \text{частный случай}$$

В условиях электрохим. равновесия работа перенесенных ионов M^{2+} со Me в р-р или обратно = 0.

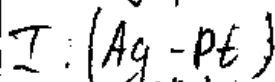
Тантвант-потенциал $\Delta_p \phi$ зависит от конц-и M^{2+} и может быть сведен к 0.

Равновесие в электрохимич. цепи.

Электрохим. цепь - равновесная при условии, что эл-хим. равновесие наблюдается на каждой фазовой границе, а разность потенциалов на концах цепи E скомпенсирована разностью потенциалов от внешнего источника тока.

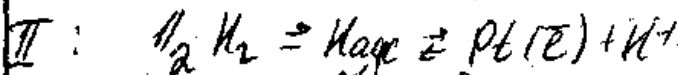


$$E = \Delta_{Ag} \phi + \Delta_{Pt} \phi + \Delta_{H_2} \phi$$



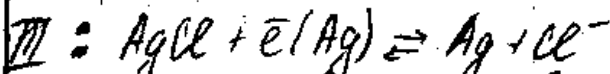
$$e^{-z_+ \phi(Ag)} \approx e^{-z_+ \phi(Pt)}$$

Усл. равновесия: $\mu_{Me}^{Ag} = \mu_{Me}^{Pt}$
 $\Rightarrow \Delta_{Ag} \phi = \phi^{Pt} - \phi^{Ag} = \frac{\mu_{Me}^{Pt} - \mu_{Me}^{Ag}}{F}$



$$\frac{1}{2} \mu_{H_2} = \mu_{H_{aq}} + \mu_{H^+} \quad \text{или} \quad \frac{1}{2} \mu_{H_2} = \mu_{Me}^{Pt} - F\phi^{Pt} + \mu_{H^+} + F\phi^P$$

$$\Rightarrow \Delta_{H_2} \phi = \phi^P - \phi^{Pt} = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{H_2} - \mu_{H^+} - \mu_{Me}^{Pt} \right)$$



т.е. $\mu_{AgCl} + \mu_{e^{-}} = \mu_{Ag} + \mu_{Cl^-}$
 $\Delta_{AgCl} \phi = \phi^{Ag} - \phi^{Cl^-} = \frac{1}{F} (\mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - \mu_{Cl^-})$

$$\Rightarrow E = \frac{1}{F} \left[\frac{1}{2} \mu_{H_2} + \mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - (\mu_{H^+} + \mu_{Cl^-}) \right]$$

$$= \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} \mu_{H_2} + \mu_{AgCl} - \mu_{Ag} - \mu_{HCl} \right)$$

об = $\mu_{Ag} + \mu_{HCl} - \mu_{AgCl} - \frac{1}{2} \mu_{H_2}$ для реакции $AgCl + \frac{1}{2} H_2 = Ag + HCl$

$$\Rightarrow E = -\Delta G / F$$

Общий вид: $E = -\Delta G / nF$

E - разность потенциалов на концах равновесной электрохимической цепи - ЭДС.

ЭДС - так электрическая работа, получаемая с помощью элект. цепи.

1 комплексный метод измерения

Рассмотрим зависимость ЭДС от активностей отдельных компонентов

$$\mu_{Ag} = \mu_{Ag}^{\circ} = \text{const}$$

$$\mu_{AgCl} = \mu_{AgCl}^{\circ} = \text{const}$$

Дли условия, что μ подается к Pt под давлением P_{H_2}

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^{\circ} = \text{const}$$

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^{\circ} + RT \ln a_{H^+}$$

$$\mu_{Cl^-} = \mu_{Cl^-}^{\circ} + RT \ln a_{Cl^-}$$

$$\Rightarrow E = 1/F \left[\frac{1}{2} \mu_{H_2}^{\circ} + \mu_{AgCl}^{\circ} - \mu_{Ag}^{\circ} - \mu_{H^+}^{\circ} - \mu_{Cl^-}^{\circ} \right] - RT \ln (a_{H^+} a_{Cl^-}) =$$
$$= -\frac{\Delta G^{\circ}}{F} - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} a_{Cl^-}) = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} a_{Cl^-})$$

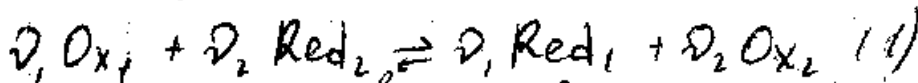
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln (\prod a_i^{\nu_i}) = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \sum \nu_i \ln a_i$$

- уравнение Нернста.

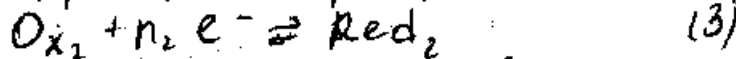
Если цепь равновесна, то произведение активностей отдельных ионов заменяется активностью нейтр. соединения или же средними активностями.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{KCl} = E^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm}$$

46. Относительные и стандартные электродные потенциалы. Расчет ЭДС с помощью таблиц стандартных потенциалов.



2 окислительно-восстановит. полуреакции:

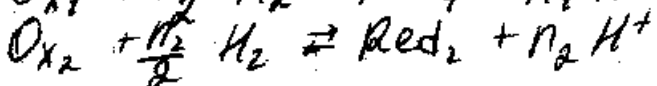
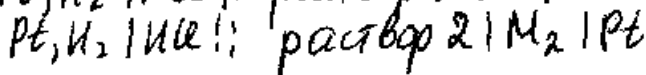
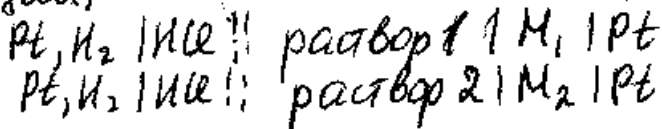


$n_1 \nu_1 = n_2 \nu_2 = n$ - число e^- , которое должно пройти через электрохим. цепь, чтобы в ней осуществлялось однократное протекание суммарной реакции.

Возникает проблема электродных потенциалов, т.е. таких величин, к-е характеризовали бы процессы 2 и 3, как ЭДС характеризует 1.

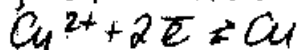
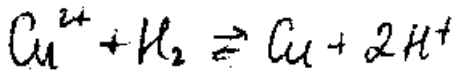
$$E = E_1 - E_2$$

Электродный потенциал - ЭДС электрохим. цепи, построенной из стандартного водородного электрода и электрода окислительно-восст. полуреакции.



$\times \nu_1 \Rightarrow$ вычтем 1 из 2 \Rightarrow (1)
 $\times \nu_2$

Если происходит самопроизвол. восстановление в-ва Ox газообразными водородом, то $E > 0$. \Rightarrow на левом электроде образ-ся e^- ии, а на правом они потребл-ся



$$E_1 = \Delta_{\text{Pt}}^{\text{HCl}} \varphi + \Delta_{\text{P(H)}}^{\text{H}_1} \varphi + \Delta_{\text{M}_1}^{\text{Pt}} \varphi$$

$$E_2 = \Delta_{\text{Pt}}^{\text{HCl}} \varphi + \Delta_{\text{P(H)}}^{\text{M}_2} \varphi + \Delta_{\text{M}_2}^{\text{Pt}} \varphi$$

$$\Delta_{M_1}^{\text{PE}} \varphi = \mu_e^{\text{PE}} / F - \mu_e^{M_1} / F \quad \Delta_{M_2}^{\text{PE}} \varphi = \mu_e^{\text{PE}} / F - \mu_e^{M_2} / F$$

$$E_1 - E_2 = \Delta_{\text{PE}}^{\text{PE}} \varphi - \Delta_{\text{PE}}^{\text{PE}} \varphi + (\mu_e^{M_1} - \mu_e^{M_2}) / F = \Delta_{M_2}^{\text{PE}} \varphi + \Delta_{\text{PE}}^{\text{PE}} \varphi + \Delta_{M_1}^{\text{PE}} \varphi$$

⇒ Разность электродных потенциалов = ЭДС
 M_2 | раствор (II) || раствор (I) | M_1 | M_2

Система относительных эл. потенциалов, построенная с использованием произвольно выбран. эл-да сравнения = решение проблемы электр. потенциалов.

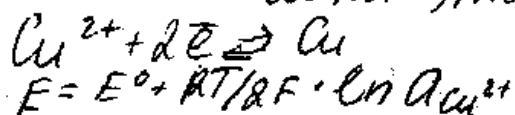
Величина электродных потенциалов зависит от конц-и всех компонентов, участв-х в окислительно-восстанов. полуреакции. Стандартная ЭДС цепи $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+ || \text{M}^+ | \text{M} | \text{Pt}$ - стандартный электродный потенциал.

С помощью таблиц станд. электродных пот-в можно составить системы уравнений.

47. Классификация электродов и электрохимических цепей.

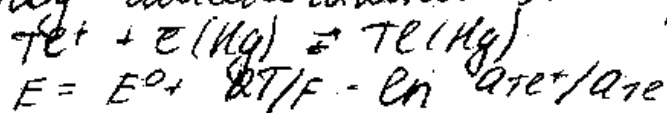
Классификация электродов проводится по химической природе веществ Ox и Red , участвующих в электрохимическом процессе.

1 род: восстановит. форма - металл электрода, окисленная форма - простые или комплексные ионы этого же металла.



Обратимы по катиону, их потенциал является функцией активности катиона. Пример: (по аммиаку) $2Te + 2e \rightleftharpoons Te_2^{2-}$

1 род - амальгамные электроды



$$\Rightarrow E = E^0 + \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{a_i}{a_n}$$

2 род: система, в к-й металл покрыт слоем его труднорастворимой соли (оксида), а раствор содержит аммиачные соли (OH^-)



Окисл. форма - соль, восстановит. - металл и аммиак. Потенциал определяется активностью $A_{M^{z_1}}$

$$A_{A^{2-}} : A_{M^{z_1}} = \sqrt{\frac{I_s}{A_{A^{2-}}}}$$

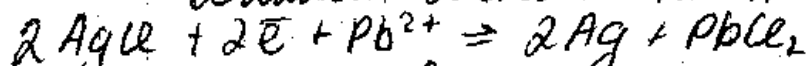
$$E = E^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln A_{M^{z_1}} = E^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln I_s - \frac{z_2 RT}{z_1 z_2 F} \ln A_{A^{2-}} =$$

$$= E^0 + \frac{RT}{n F} \ln I_s - \frac{RT}{z_2 F} \ln A_{A^{2-}} = E^0 - \frac{RT}{z_2 F} \ln A_{A^{2-}}$$

Обратимы по аммиаку

Пример: глоссеребряный ($AgCl$), кадмиевый ($Ni_2(OH)_2$), ртутьно-оксидный ($Hg_2O + 2e + H_2O \rightleftharpoons 2Hg + 2OH^-$)

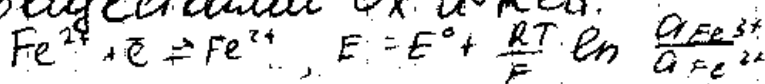
3 прог. Me в контакте с 2 труднорастворимыми солями. Система $Pb^{2+} | PbCl_2, AgCl, Ag$



Происходит превращение менее растворимой соли в более растворимую.

$$\begin{aligned} E &= E_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} = E_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = \\ &= E_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln L_{AgCl} - \frac{RT}{2F} \ln L_{PbCl_2} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} = \\ &= E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \end{aligned}$$

Окислительно-восстан. электрода - редокс - инертный Me электрода не участв. в полуреакциях, лишь передатчик электронов между веществами Ox и Red.

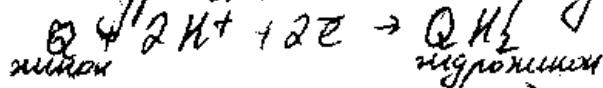


Газовые электрода: состоит из инертного металла, к которому поводителем электросилически активный газ. Газ адсорбируется на поверхности Me, распадается на атомы, а адсорбир. атомы участвуют в электрохимической реакции.



$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}$$

Аммиродный электрод:



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 - 0,059 pK$$

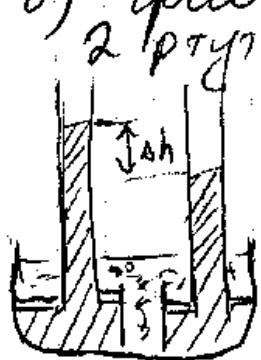
Электрохимические цепи : по двум признакам :

- 1) по источнику элек. энергии
- 2) по наличию в цепи границы 2-х разн. растворов, соответственно цепь с переносом (без переноса)

Физические цепи : источник эл. Е - разл. в физическом состоянии 2 одинаковых по хим. составу электродов (цепи без переноса)

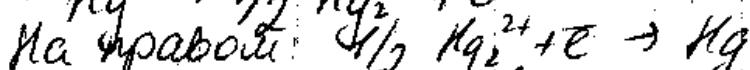
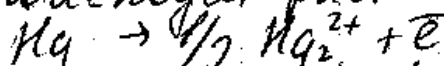
а) амальгамные цепи - в которых менее устойчивое состояние 1 электрода обусловлено тем, что он изготовлен из метастабильной модификации металла.

б) гравитационные :



2 ртутных электрода в р-не $Hg_2(NO_3)_2 / Na_2SO_4$.

Левый электрод обладает > запасом $E_{пот.}$. При работе цепи на левом электроде происходит растворение ртути :

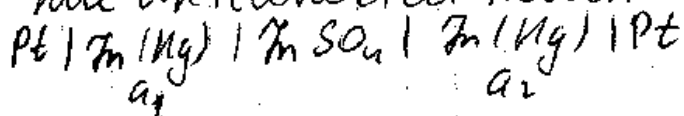


\Rightarrow перенос Hg из левой части в правую.

Концентрационные цепи : оба электрода одинаковы по физ. состоянию и хим. природе. Различаются концентрации Ox и Red . Источник Е - разность свободных энергий Гиббса, обуслов. разл. активностями.

Цепи, построенные из 2 амальгамных электродов с разн. концентрацией амальгам или из 2 газовых электродов с разн. давлением газа, содержат всего 1 раствор \Rightarrow цепь без переноса.

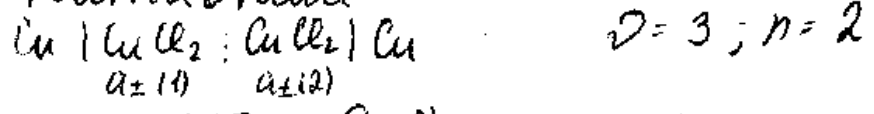
На электроде с > концентрацией амальгамы или с большим давлением газа происходит понижение активности амальгамы или газа \Rightarrow выравнивание активностей комп-в.



$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Концентрационные цепи, соед. в раствора одинакового состава, но различной конц-ч
 $M | M^{n+} (a_{\pm(1)}) : M^{n+} (a_{\pm(2)}) | M$ - цепь с переносом

оба электрода 1-го рода обратимы по катионам M^{z+}



$$E = \pm \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}$$

Химические цепи: источник E - свободная энергия химич. реакции, протек. в электрохим. системе

1-й из электродов обратим по катиону, другой - по аниону

Амальгамный электрод - электрод 2-го рода
 $Ag | KCl (Hg) | KCl | AgCl, Ag$

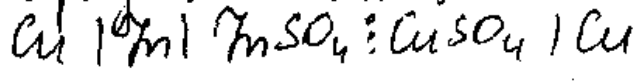
Газовый электрод - электрод 2-го рода
 $Pt, H_2 | HCl | H_2Cl_2, Hg | Pt$

Газов. эл-д, обр. по кат. - газ. эл-д, обр. по аниону
 $Pt, Hg | HCl | Cl_2, Pt$

Эл-д 1-го рода - газов. электрод
 $Zn | ZnCl_2 | Cl_2, Pt | Zn$

Цепь без переноса: $Pt | Cd (Hg) | CdSO_4 (нас) | K_2SO_4, Hg | Pt$

Большинство с переносом (непосред. соединены или через солевой мостик)



48. Уравнение Гиббса-Тельмгольца и его при-
 49. менение к электрохимическим системам.
 + Определить методом ЭДС ΔG , ΔH и ΔS .

$$E = -\Delta G/nF$$

Применим к электрохимическим цепям уравнение Гиббса-Тельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + T d(\Delta G)/dT$$

ΔH - изменение энтальпии в ходе реакции; i на nF

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}$$

$$d(\Delta G)/dT = -\Delta S$$

$$\Rightarrow dE/dT = \Delta S/nF$$

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{\Delta S}{nF}$$

Величина $T\Delta S$ определяет тепловой эффект при обратном протекании хим. реакции; ΔH - тепловой эффект хим. реакции при обрат. протекании в условиях $p = const$.

Электрохимич. цепи с $E > 0$ - гальванич. элементы. Если $dE/dT < 0$, то реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$). При ее протекании $\Delta S < 0$, т.е. $S \downarrow \Rightarrow$ работа галв. элемента сопровождается выделением тепла. \Rightarrow за счет убыли H совершается работа nFE и выделяется $Q = nFT |dE/dT|$

Если $dE/dT = 0$, то реакция экзотермич. $\Delta H < 0$. т.к. $\Delta S = 0$ то работа галв. элемента соверш. за счет убыли энтальпии, не сопровождаемая тепловыми эффектами

Если $dE/dT > 0$, то реакция сопр-на $\uparrow S \Rightarrow \Delta S > 0 \Rightarrow$ поглощение тепла из окруж. сред. Может быть как экзотермич. так и эндотермическая. Если $\Delta H < 0$, то электр. работа совершается за счет убыли H и экзотермич. тепла $T dE/dT > 0$.

Если $\Delta H = 0$, то электр работа \uparrow за счёт $\uparrow S$

$\Delta H > 0 \Rightarrow$ эндотермич, но $T dE/dT > \Delta H/nF$. За счёт энтропийного фактора ($\uparrow S$) \uparrow электр работа и $\uparrow H$ системы.

Расчёт свободной энергии Гиббса:

$$E = - \frac{\Delta G}{nF}$$

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_p$$

$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}$$

По совокупности данных E и dE/dT определим ΔH .

50. Определение методом ЭДС коэффициентов активности, pH раствора и числа переноса

Для наиболее точного определения коэф-в активности методом ЭДС исп-т эл. цепи без переноса.

$$E = E^{\circ} - \frac{2RT}{nF} \ln(Lm) - \frac{2RT}{nF} \ln \gamma_{\pm}$$

$L = \sqrt{v_+^2 + v_-^2}$; m - моляльность р-ра соли M_2, A_2 .
 2 неизвестн E° и γ_{\pm} . Строим график зависимости

$$\left[E + \frac{2RT}{nF} \ln(Lm) \right] = E^{\circ} - \frac{2RT}{nF} \ln \gamma_{\pm} \text{ от } \sqrt{m}$$

график

Три малых c соли $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{m} прямой-на. По Дебай-Хюккелью.

$$\lg \gamma_{\pm} \approx \lg \gamma_{\pm}^{IM} = -1.2 |z_+ z_-| h \sqrt{I} \approx -1.2 |z_+ z_-| h \sqrt{\frac{2\rho_0}{2} |z_+ z_-| m}$$

где ρ_0 - плотность растворителя.

$$E + \frac{2RT}{nF} \ln(Lm)$$

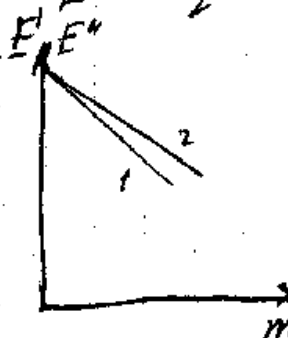
Например, $Pt, H_2 | HCl | Hg_2Cl_2, Hg | Pt$



Если измерения ЭДС выполнены с очень высокой точностью, то проводят экстраполяцию в координат

$$E' = \left[E + \frac{2RT}{nF} \ln(Lm) - \frac{2RT}{nF} 2.3 |z_+ z_-| h \sqrt{\frac{2\rho_0}{2} |z_+ z_-| m} \right] \text{ от } m$$

$$E'' = \left[E - \frac{2RT}{nF} \ln(Lm) - \frac{2RT}{nF} \frac{2.3 |z_+ z_-| h \sqrt{\frac{2\rho_0}{2} |z_+ z_-| m}}{1 + 100 \sqrt{\frac{2\rho_0}{2} |z_+ z_-| m}} \right] \text{ от } m$$

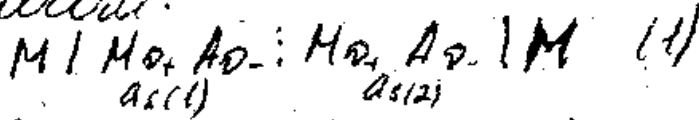


1 - с учетом 3^{го} приближения Д-Х

2 - с одноврем. учетом 2-го и 3-го приближений Д-Х.

⇒ после нахождения E° рассчитать γ_{\pm}

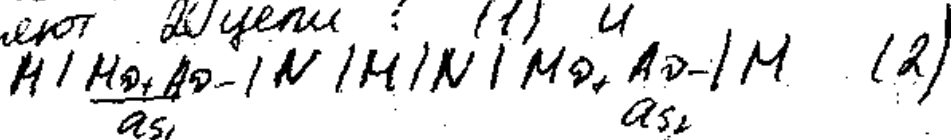
Для определения ширины переноса ион-т разность потенциалов на концах концентр. цепи с переносом:



Если известны коэф-ты активности (\Rightarrow и a_{\pm}), то т- рассчитать:

$$E = t - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}} \right)$$

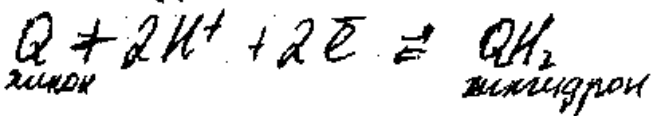
Если a_{\pm} неизвестны, то составляют 2 цепи: (1) и



$$\Rightarrow \frac{E_{(1)}}{E_{(2)}} = t - \text{т.к. } E_{(2)} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}$$

Расчет pH:

В электродном процессе участвуют H^{+} и гидроксидный электрол.



$$a_O \propto a_{OH}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_O a_{H^{+}}^2}{a_{OH}} \approx E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^{+}} = E^{\circ} - 0,059 \text{pH}$$

51. Применение кондуктометрии и потенциометрии для определения титр величин и аналитических целей.

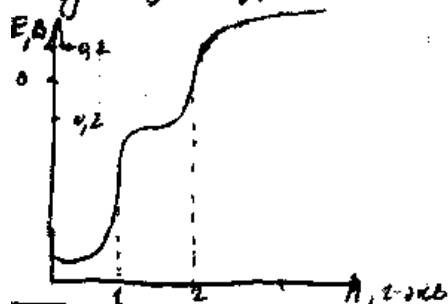
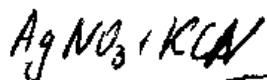
На закономерностях электропроводности рас-в основан кондуктометрический метод, состоящий в измерении электропроводности исследуемых систем. Можно найти содержание В-ва по калибровочной кривой (эл-ть Вмс). \Rightarrow Можно определить растворимость (S) труднораств. В-в и константы ионных равновесий.

Кондуктометрич. титрование - для опре КТТ (конечная точка титрования), так при титровании сильн. кислоты сильн. осн-и вместо ионов H_3O^+ в р-ре появл. катионы оснований с более низк. э-тью, добавление щелочи к кислоте вызывает \downarrow эл-ти. Добавляем еще щелочь \Rightarrow в р-ре появл. OH^- и эл-ть снова \uparrow . \Rightarrow В КТТ - минимум эл-ти.

Изменение электродных потенциалов лежит в основе потенциометрии.

Потенциометрическое титрование \Rightarrow опре КТТ. В зависимости от типа р-н различают потенциометрическое титрование по методу осаждения, комплексообраз., нейтрализации и окислительно-восстановительное потенциометрическое титрование.

В 1^{ой} 2 разновидностях потенциометр. титрование исп-т электроды, обратимые по отношению к ионам, которые входят в состав осадка или комплексного соединения.



- 1 - AgCN
- 2 - $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

52. Электрокапиллярные явления. Основное уравнение электрокапиллярности и уравнение Липмана. Потенциал нулевого заряда.

Электрокапиллярные явления стр-т зависимость пограничного натяжения на границе электрод-раствор от потенциала электрода и состава р-ра. Для жидких же пограничное натяжение γ совпадает с обратной пов-й работой δ .

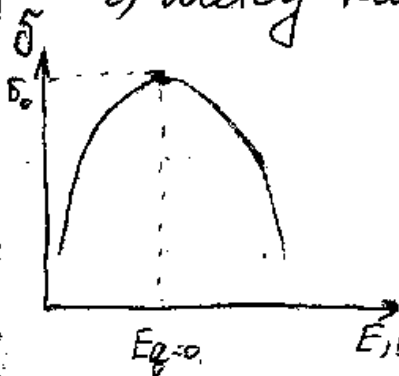
Если при увеличии растении S поверхности \uparrow на ds , то затраченная на растение работа $\gamma ds = d(\delta S) = \delta ds + S d\delta$.

$$\Rightarrow \gamma = \delta + \frac{d\delta}{d \ln S}$$

Для жидких электродов $\frac{d\delta}{d \ln S} = 0$.

Методы измерения пограничного натяжения:

- 1) метод стационарных капель
- 2) метод капиллярного электрометра.



Зависимость пограничного натяжения от потенциала электрода - электрокапиллярная кривая. Max - при $E_g = 0$. Электродный потенциал, при котором на пов-ти электрода нет свободных зарядов ($q = 0$).

Парабола, потому что отталкивание одноименных зарядов на пов-ти мешает сильнее, чем $\Phi |q|$ уменьшает работу, необходимую для $\uparrow S$ электрода, т.е. δ .

Пусть K_d на дне стакана покрыта раствором, содер. различные ионы, в том числе Kg_2^{2+}
 $Kg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Kg$ \Rightarrow в условии равновесия
 $\Delta_p \psi = const + \frac{RT}{zF} \ln a_{Kg_2^{2+}}$ - ур-е Нернста.

С помощью солевого мостика (Келькас) и электрода

сравнение изменение гальвани пот-ла можно
связать с изменением E в цепи ртутной электрог.
электрог сравнение.

$$dE = d(\Delta \phi) = \frac{RT}{2F} d \ln a_{Hg^{2+}} \quad (1)$$

Уравнение Гиббса:

$$d\delta = -\Gamma_{Hg^{2+}} RT d \ln a_{Hg^{2+}} - RT \sum_{i \neq Hg^{2+}} \Gamma_i d \ln a_i \quad (2)$$

Чтобы образовать единицу нов. поверхности и
создать на ней q "+" зарядов (без подложки
и т.д.), $q/2F$ ионов Hg^{2+} перейдут в р-р у МЭ.
 \Rightarrow Гиббсовская адсорбция

$$\Gamma_{Hg^{2+}} = q/2F \quad (3)$$

Повер. избыток $\Gamma_{Hg^{2+}}$ локализуется в метал. фазе
и т.д. (1) и (3)

$$\Gamma_{Hg^{2+}} RT d \ln a_{Hg^{2+}} = q dE \quad (4)$$

Подставим (4) в (2) \Rightarrow основное уравне-
ние электрокапиллярности:

$$d\delta = -q dE - RT \sum_{i \neq Hg^{2+}} \Gamma_i d \ln a_i$$

При постоянном составе р-ра ($a_i = const$ и
 $d \ln a_i = 0$):

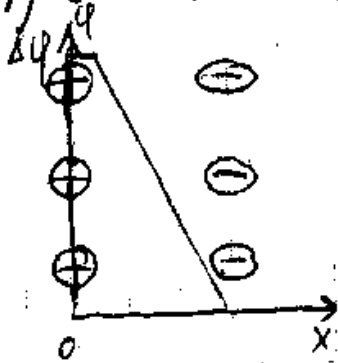
$$(\partial \delta / \partial E)_{a_i} = -q$$

$$d\delta = -q dE \quad \text{— ур-е Липмана}$$

В max $\partial \delta / \partial E = 0 \Rightarrow q = 0 \Rightarrow$ отр-м $E_g = 0$.

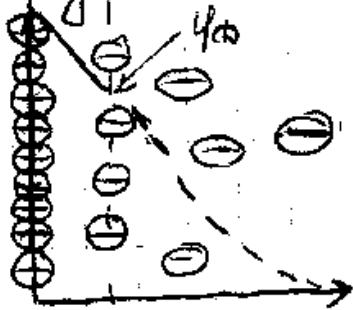
53. Модельные представления о ДЭС (модели Гельмгольца, Гук-Чапмена, Штерна и Трэма)

1) Гельмгольц: модель конденсатора



К слою зарядов на М₂ жестко притягнута ионная оболочка противоположного знака, так что ДЭС (возникновение простого разделения зарядов) - модель конденсатор с очень малым ϵ между обкладками.

2) Гук-Чапмен: теория диффузного слоя.



Ионы - ионы. точки, к-е наподетие пог действием теплового движение и одновременно притягиваются и отталкиваются зарядом и пов-ю электрода.

Учитывается влияние электрического

поля вдоль x координаты.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i + z_i e \psi(x)$$

μ_i^0 - хим. потенциал с окруж. средой

⇒ Решение ур-е Пуассона - Больцмана

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon \epsilon_0} \sum_i c_i z_i \exp\left(-\frac{z_i F \psi(x)}{RT}\right)$$

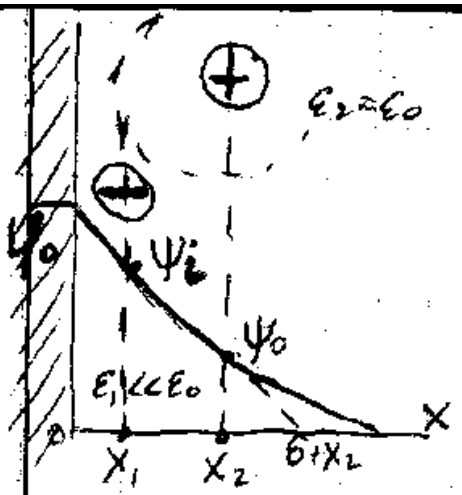
где $\psi(x)$ - пот-л в пределе ДЭС на x от пов-ти М₂

3) Штерн:

учет собствен. размеры ионов (аналог II приближ. Деб-Хюк). Учитыв. нем. неэлектростатич. взаимодействия ионов с М₂, что позволяет интерпретировать явление, связанные со специфической адсорбцией.

4) Штерн - Трэм:

ДЭС состоит из 2 частей: плотного и диффузного, к-е разделены толщиной $x_1 = x_2$, называемой внешней толщиной Гельмгольца. Толщина плотного слоя = λ гидратированных ионов, $\epsilon_1 < \epsilon_2$. Это обусловлено



ориентацией диполей растворителя в плотном слое как по действию электр. поле электрода, так и в результате их специфического взаимодействия с Мс. В отс-е спец. адсорбции падение \$\psi\$ минимальное (в плотном слое)

В дифуз. слое напряжённость электрического поле значительно

\$\ll \Rightarrow \epsilon_2 \approx \epsilon_0\$. Толщина диффузного слоя теорет. \$\infty\$, но вводит эффективную толщину \$\delta\$

$$\delta = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_2 RT}{2cF^2}} \operatorname{sech} \left(\frac{\psi_0 F}{2RT} \right)$$

Падение потенциала в диффузном слое в 1-м приближении происходит по экспоненциальной з-ну.

Электр. центр ионов, которые не адсорбируются, специфически доходит только до внешней поверхности. Общий заряд этих ионов на 1 S = \$q_2\$. Специф. адсорбирующиеся ионы входят внутрь плотного слоя, частично дендратируясь в сторону Мс. Там, на которой локализованы электрические центры спец. адс-х ионов (\$x=x_1\$) - внутренняя плоскость T-ца.

$$q_1 = z_i F A_i \quad (A_i - \text{поверхность спец. адс. ионов})$$

Из условия электронейтральности границы раздела:

$$q = -(q_1 + q_2) \Rightarrow q_2 = - \frac{q}{\sqrt{2\epsilon_0 \epsilon_2 RT} \sqrt{2\epsilon_0 \left[\exp\left(-\frac{z_i F \psi_0}{RT}\right) - 1 \right]}}$$

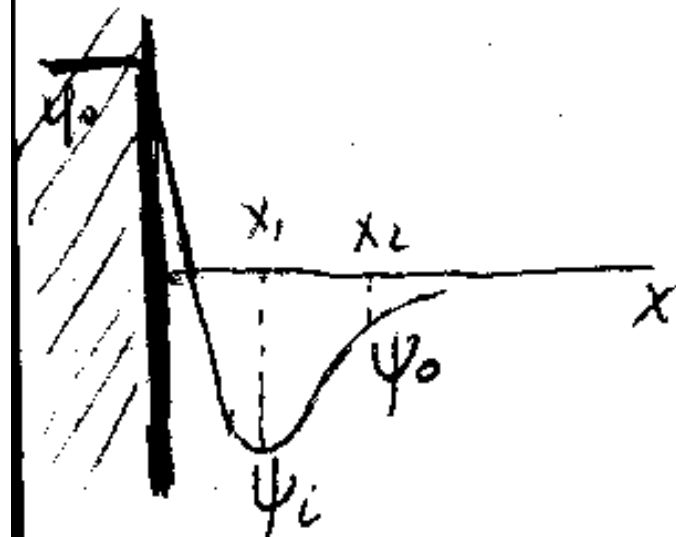
1,1 - валентный электролит:

$$q_2 = -2 \sqrt{2\epsilon_0 \epsilon_2 RT} \Gamma_0 \operatorname{sh} \left(\frac{F \psi_0}{2RT} \right)$$

$$\psi_0 = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsch} \left(\frac{-q_2}{2\sqrt{2\epsilon_0 \epsilon_2 RT} \Gamma_0} \right) = \frac{2RT}{F} \ln \left[\sqrt{1 + \frac{q_2^2}{8\epsilon_0 \epsilon_2 RT^2 \Gamma_0^2}} - \frac{q_2}{2\sqrt{2\epsilon_0 \epsilon_2 RT} \Gamma_0} \right]$$

Если \$q\$ и \$q_1\$ разного знака, а \$|q_1| > |q|\$, то \$\psi_0\$ имеет знак, противоположный знаку заряда пов-ти электрода \$\Rightarrow\$ перезарядка поверхности

↙ перезарядка



54. Линирующие стадии в электрохимических реакциях. Поляризация электрода и ток обмена.

Если через электрическую цепь протекает ток I , то напряжение на концах цепи $E_T \neq ЭДС (E_T \neq E_{T=0})$.
Если цепь работает как источник тока, т.е. расходует свою энергию на внешней нагрузке, то $E_T < E_{T=0}$, если как электролизер (т.е. использует подаваемую извне электрическую энергию для хим. превращений), $E_T > E_{T=0}$.
Реализуемая мощность источника $I E_T < I E_{T=0}$. \Rightarrow
КПД $< 100\%$.

Абсолютная разность $E_T - E_{T=0}$ складывается из:
1) омического падения напряжения внутри электрической цепи: $E_{ом} = I R_{цепи}$ (внутр. сопр. цепи $R_{цепи}$)
2) поляризацией катода ΔE_k и анода ΔE_a .

Поляризация каждого из электродов — изменение гальванического потенциала на границе электрод-р-р по сравнению с его равновесным значением, вызванное прохождением электр. тока.

Электр. ток связан с протекающим электродным процессом (фарадеевский ток) и с зарядным двойным слоем (ток зарядки).

Если св-ва пов. слоя не изменяются во времени, то электродный ток определяется в самом электродном процессе и размерами электрода. Плотность тока:
$$i = I/S$$

Поляризация электрода обусловлена конечной скоростью электрохимич. реакции (процесса), а потому она является некоторой $f(i)$: $\Delta E = A f(i)$.

Зависимость ΔE от i — поляризационная характеристика.

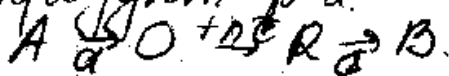
Электрохимическая реакция идет на границе раздела между электродом и раствором (гетероген.)

Стадии: 1) реагирующее в-во подходит к электроду
2) электрохимич. стадия (перенос е или ионов через границу раздела фаз (стадия разряда-покидания))
3) образовавшиеся продукты отходят от пов-ти электрода, чтобы освободить место для новой порции реагир. в-ва.

1 и 3 стадии - стадии массопереноса.

Особенности:

+ химич. р-н в объеме р-ра или на поверхности электрода, в к-х может участвовать исп-е в-во или продукт р-н.



а - стадия предшествующая хим. реакции.

б - последующая хим. реакция.

(электрохимич. выделение газа - обр. пузырьков)

- + стадия образования новой фазы.
- + стадия поверхн. диффузии (перемещ. частиц по поверхности электрода)
- + стадия вхождение реагир. частицы в ДЭС (если пов-ть имеет заряд, одинаков с зарядом реагир. частицы, то элек. поле ДЭС препятствует адсорбции этой частицы)

Скорость процесса определяется скоростью самой медленнейшей стадией



Чтобы определить лимит. стадию, сравнивают закономерности исп-го электрохимич. процесса с закономерностями, характерными для разн-х стадий. Для измерения поляризации исп-т трёхэлектрод. электрохимич. ячейку, позволяющую измерение отдельного катодного потенциала, а скорость электрохимич. процесса измер-т при помощи приборов, фиксирующ. электрич. ток.

Скорость электрохимического процесса: $O + ne^{-} \rightleftharpoons R$
определяется стадией разряда - окисления.

Суммарная скорость процесса = разности $\Delta \varphi$, с
которой р-е идет слева направо и справа налево:
 $i = \vec{i} - \overleftarrow{i}$

При равновесии потенциале, $i = 0$

$$\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$$

i_0 - ток обмена (плотность тока обмена).

55. Диффузионная кинетика электрохимических процессов: три основных уравнения, вывод уравнения поляризационной кривой.

Перенос реагирующих в-в в условиях электрохимической реакции осуществляется по трем механизмам.

1) Молекулярная диффузия - перемещение частиц в-ва под действием градиента концентрации. При прохождении через границу электрод-р-р э. тока концентрация реаг. в-в у пов-ти падает и одновременно ↑ концентрация продуктов реакции. Возникают градиенты к-е приводит к диффузии реагирующего в-ва из р-ра к электроду, а продуктов р-и - от пов-ти электрода в р-р или в метал. фазу.

Раздел электрохимической кинетики в к-м рассматривается закономерности стадии массопереноса - диффузионная кинетика.

2) Миграция - перемещение заряж. частиц под действием э. поля, создаваемого за счет омического падения потенциала при прохождении через раствор э. тока.

3) Конвекция - перенос в-ва вместе с потоком движущейся жидкости.

Предположим, что только 1, нет 2 и 3. Диффузия реаг. в-ва происходит вдоль 1 координаты x , в пов-ти электрода. Как-во в-ва, диффундирует через единичную площадку в 1 времени, т.е. поток диффузии
$$j_0 = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (D - \text{коэф-т диффузии})$$

Совместим эту площадку с поверхностью электрода ($x=0$), предположим, что все в-во, подошедшее к электроду сразу вступает в реакцию. = лимитир. стадия диффузии (массоперенос)

$$i = -nF(j_{\text{red}})_{x=0} = nF D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1)$$

"-", т.к. катодный ток "+"

- это 1^{ое} основное уравнение диффузионной кинетики. Оно связывает с электрохимическим процессом с распределением C вблизи поверхности электрода

2^{ое} осн. ур-е диф кинетики - уравнение Нернста к-е справ-во при протекании электрического тока, т.к. электродное равновесие не нарушается. Неравновесный слой р-ра вблизи электрода, в котором конц-я реагир. в-в изменяется от C_i^0 в V до C_i^s у поверхности (диффузионный слой)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_i^s \quad (2)$$

Электрохимический процесс типа $O + n e^- \rightleftharpoons R$, то

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^s}{C_R^s}$$

Отличие C_i^s от C_i^0 вызывает сдвиг потенциала от его равновесного значения E_p .

Для электрода 1 рода:

$$\Delta E = E - E_p = \left(E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_i^s \right) - \left(E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_i^0 \right) = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_i^s}{C_i^0}$$

Потенциализация ΔE - концентрационная

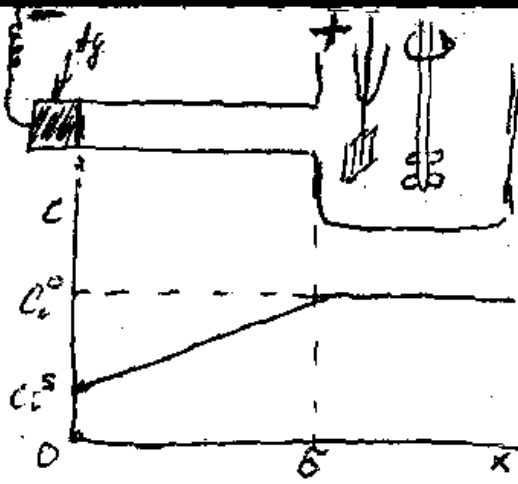
Для нахождения C_i^s необходимо знать распределение C реагир. в-в вблизи поверхности плоского электрода $[C_i(x)]$.

Решаем систему ур-я вида:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (3) \quad - \text{закон Фика}$$

Рассмотрим решение задач диф кинетики на процессе электроосаждения Me , к-й инициируется диффузией ионов этого Me к пов-ти эл-да.

Ag -электрод впаив. в конец капил. трубки $l = \delta$,



соедин. е > соудом с $AgNO_3 + KNO_3$.
 Избыток KNO_3 устраняет диф-т
 миграции, а капил. трубка, в
 к-ой локализуется диф. слой, ↓
 естеств. и устраняет искусств.
 конвекцию в этом слое.
 У правого конца трубочки $c_{Ag^+}^0 = const$
 из-за перемешивания.

Стационарная диф-е предполагает, что $\partial c_i / \partial t = 0 \Rightarrow$
 $\partial^2 c_i / \partial x^2 = 0$ и \Rightarrow

$$\frac{d c_i}{d x} = const = \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta} \quad (\text{подстави. в (1)})$$

$$i = n F D_i \frac{c_i^0 - c_i^s}{\delta}$$

\Rightarrow Католический ток может расти до i_{lim} , когда
 конц. c_i^s обращается в 0. Предельный дифр.
 ток: $i_d = n F D_i c_i^0 / \delta$

$$\Rightarrow \frac{c_i^s}{c_i^0} = 1 - i / i_d$$

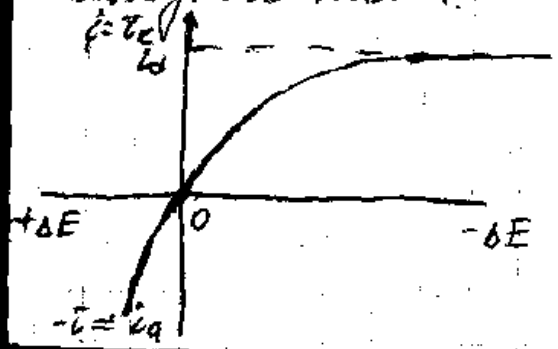
$$\Rightarrow \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right)$$

$$i = i_d \left[1 - \exp \left(- \frac{nF}{RT} \Delta E \right) \right] \quad \text{— ур-е поляризац. кривой}$$

При $\Delta E = 0$; $i = 0$, при $\Delta E > 0$ ток $i \rightarrow i_d$,
 при малых отклонениях от равновесия,
 когда $|\Delta E| \ll RT/nF$.

$$i \approx i_d \left(1 - 1 - \frac{nF}{RT} \Delta E \right) = - \frac{i_d n F}{RT} \Delta E$$

При больших $\Delta E > 0$ — неограниченный эксп. рост
 анодного тока.



56. Полюрография: сущность метода, вывод уравнение полюрографической волны. Уравнение Шрьодера.

Применяется гнутый электрод (длин. узк. катод) на конце X-го обр-е и отр-е катод (d ≈ 1 мм). Полюризация катод осущ-е относительно > Иг эл-да на две ячейки, а потенциал измер-е по отклонению к пост-му электроду сравнения. (порн. или насыщ. катод. электрол.). Ток в цепи - функция t. Зависимость среднего тока I от пот-ла E - полюрограмма

Решение ур-е $\frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 c_k}{\partial x^2}$ справ-во для > плоского эл-да, при $x=0$ начальная и граничная укл-х: $c_i(x, 0) = c_i^0$; $c_i(\infty, t) = c_i^s$; $c_i(0, t) = c_i^s = \text{const.}$

$$\Rightarrow c_i(x, t) = c_i^s + \frac{c_i^0 - c_i^s}{\sqrt{\pi D_i t}} \int_0^z \exp(-z^2) dz$$

Диф-и ур-е по x, подставим эти значения прощв. при $x=0$ в $i = nFD_i \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0}$

$$\Rightarrow i = nFD_i \frac{c_i^0 - c_i^s}{\sqrt{\pi D_i t}}$$

\Rightarrow бэфр = $\sqrt{\pi D_i t}$ - эфф. толщина диффузионного слоя.

Расчет пов-ти растущей капли:

$$Q = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 = m t$$

↑ скорость вытекания Кг

$$r = (3 m t / 4 \pi \rho)^{1/3}$$

$$S = 4 \pi r^2 = 4 \pi (3 m t / 4 \pi \rho)^{2/3}$$

\Rightarrow Ток, текущий на сферический электрод:
 $I = i S = 4 \sqrt{\pi} (3/4 \pi \rho)^{2/3} n F D_i^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (c_i^0 - c_i^s)$

- не учитывает влияние роста капли на бэфр. слое

\Rightarrow Вводим поправит. коэффициент $\sqrt{3/4}$

⇒ при $T=25^{\circ}\text{C}$ и $\rho = 13,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$
 $I = 7,34 \cdot 10^{-3} n F D_i^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (C_i^{\circ} - C_i^s)$

Средний ток за период канавы τ ,
 $\bar{I} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I(t) dt = \frac{A}{\tau} \int_0^{\tau} t^{1/6} dt = \frac{6}{7} A \tau^{1/6}$

$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} n F D_i^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (C_i^{\circ} - C_i^s)$

Светим ток I с массопереносом O и R .

$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} n F D_o^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} (C_o^{\circ} - C_o^s)$

$\bar{I} = 6,29 \cdot 10^{-3} n F D_R^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C_R^s$

⇒ $C_o^s / C_R^s = (D_R / D_o)^{1/2} (\bar{I}_d - \bar{I}) / \bar{I}$

\bar{I}_d - средн. предел гур. ток.

$\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} = 6,29 \cdot 10^{-3} n F D_o^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C_o^{\circ} \}$ ур-е Ильковича

$\bar{I}_d = \bar{I} C_o^{\circ}$

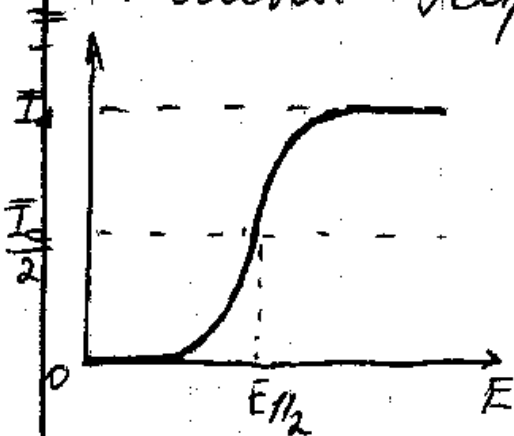
Поготовим в $E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o^s}{C_R^s} \Rightarrow$

$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_R}{D_o} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right) = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\bar{I}_d - \bar{I}}{\bar{I}} \right)$

$E_{1/2}$ - потенциал полуволны.

$\bar{I} = \frac{\bar{I}_d}{1 + \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right]}$

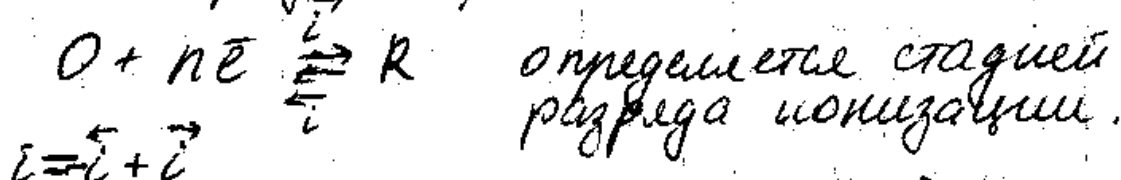
- уравнение обратной катодной полерограф. волны Тейровского-Ильковича.



57. Основы теории замедленного разряда: вывод основного уравнения Батлера-Фольмера и его анализ. Ур-е Тафеля.

Теория, описывающая кинетические закономерности переноса заряженных частиц через границу раздела фаз - теория замедленного разряда

Скорость электроодного процесса типа



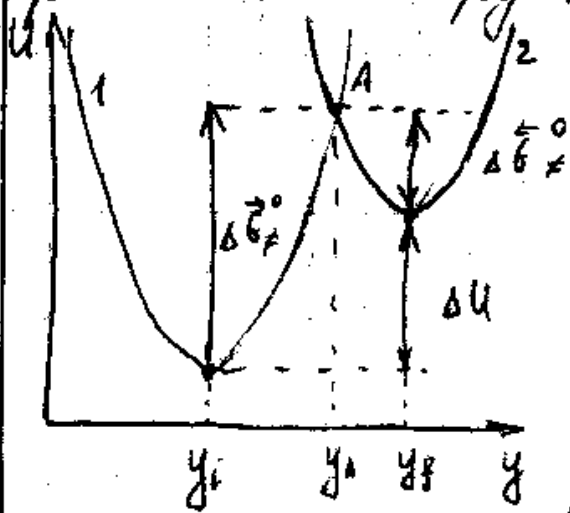
При равновесии потенциал, когда $i = 0$
 $\bar{i} = i = i_0$ - ток обмена

Сдвиг потенциала, обусловлен замедленным протеканием стадий разряда - ионизации - перенапряжение η : $\eta = E_p - E$.

Любая электрохимия р-е приводит к изменению заряда реагир-х частиц \Rightarrow перераспределение дипольных растворителей, окружающих эти частицы \Rightarrow изменение потенциал. E . Это служит основой для построения потенц. кривых в ψ -х путь р-и представляет собой ободы координату (ψ), характерное распределение диполей р-ле.

Переход \bar{e} без излучения или поглощения квантов E возможен лишь при условии, что полные E \bar{e} в начальном и конечном сост-х \approx одинаковы. Выравнивание электронных уровней нач. и кон. сост-е происходит под действием флуктуирующей р-ле. В результате их распределение диполей р-ле в зоне реакции окажется таким, что одновременно соот-т и начальному, и конечному сост-ю, то повысится вероятность туннельного перехода \bar{e} -на из ме на реагир. частицу. Если такой переход occurs, то система переходит на потенциальную кривую

конечного состояния и релаксирует по ней до равновесной координаты y_f .



Анализ потенциальных кривых показывает, что равновесной энергией уровня нач. состояния (O и не в Me) тем ниже, тем \rightarrow сумма $g_0 + nF(E - \Psi_1)$, а равновесной энергией уровня кон. состоя (R) тем ниже, тем $\rightarrow g_R$.
Изменение разницы уровней:
(1) $\Rightarrow \delta(\Delta U) = \delta [g_0 + nF(E - \Psi_1) - g_R]$.

Изменение $E_{акт}$:

(2) $\delta(\Delta G^0) = \alpha \delta(\Delta U)$; α - коэф-т переноса.

Из (1) и (2): $\Delta \bar{G}^0 = \Delta \bar{G}_0^0 + \alpha(g_0 - g_R) + \alpha nF(E - \Psi_1)$ (3)
стандарт. значение энергии активации, или улож. кат-е

Подставим (3) и $c_i^{(0g)} = c_i^0 \exp(\frac{g_i - z_i F \Psi_1}{RT})$ в уравнение $\vec{i} = n F c_0^{(0g)} \exp(-\Delta \bar{G}^0 / RT) \Rightarrow \delta$

Ток прямого процесса:

$$\vec{i} = n F c_0^0 k_s \exp\left[\frac{(1-\alpha)g_0 - \alpha g_R}{RT}\right] \exp\left[\frac{(\alpha n - z_0) F \Psi_1}{RT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\alpha n F E}{RT}\right]$$

где $k_s^0 = k \exp(-\Delta \bar{G}_0^0 / RT)$ - абсолот. гетерогенная константа скорости электрохим. реакции.

\Rightarrow В электрохимической кинетике пасть-е еще 2 переменных: E и Ψ_1 (потенциал в точке, где находится центр реакции частицы).

α - множитель, показывающий, что скорость стадии разряда тем выше, чем $\rightarrow E$ специф. адсорбции.

δ - лж-ль, отражающий влияние строения ДЭС на 2 стадии разряда.

$$\vec{i} = n F k_s^{(уш)} c_0^0 \exp\left(-\frac{\alpha n F E}{RT}\right)$$

Для скорости обратного процесса

$$\vec{i} = n F k_s^{(уш)} c_R^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha) n F E}{RT}\right]$$

$$i = \vec{i} - \overset{\leftarrow}{i} = i_0 \left[\frac{\vec{i}(E)}{\vec{i}(E_p)} - \frac{\overset{\leftarrow}{i}(E)}{\overset{\leftarrow}{i}(E_p)} \right] = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F (E_p - E)}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F (E_p - E)}{RT} \right] \right\}$$

$$\Rightarrow i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[- \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (I)$$

$$i_0 = \vec{i}(E_p) = n F K_s^{(усл)} C_0^{\circ} \exp \left(- \frac{\alpha n F E_p}{RT} \right)$$

$$E_p = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0^{\circ}}{C_p^{\circ}}$$

$$\Rightarrow i_0 = n F K_s^{(усл)} (C_0^{\circ})^{1-\alpha} (C_p^{\circ})^{\alpha}$$

$$i_0 = n F K_s^{\circ} \exp \left[\frac{(1-\alpha) \varphi_0 + \alpha \varphi_p}{RT} \right] \exp \left[\frac{(\alpha n - 2\alpha) F \psi_1}{RT} \right] (C_0^{\circ})^{1-\alpha} (C_p^{\circ})^{\alpha} \quad (II)$$

I и II - основное ур-е теории замедл. разряда.

Анализ:

1) При $|\eta| \ll \frac{RT}{nF} \approx 25 \text{ мВ}$ эксп разностями в ред. и возьмем 2^е первых члена.

$$\eta \approx i_0 \frac{nF}{RT} \eta$$

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}$$

\Rightarrow поляризация хар-ка линейна для электроод. процесса, лимит. стадией разряда - ионизации.

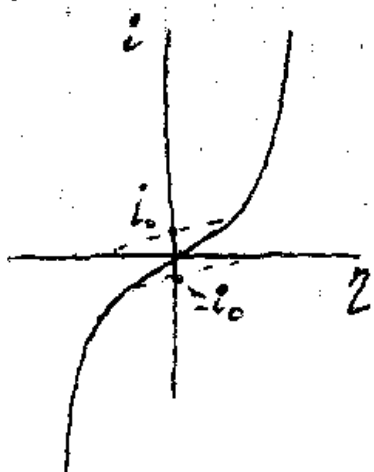
2) При $\eta \gg \frac{RT}{nF}$ пренебрегаем 2^{ой} exp

$$i = i_0 \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right)$$

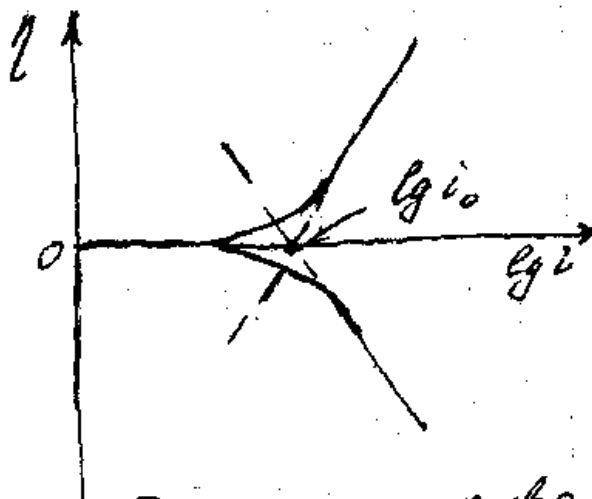
$$\eta = - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i$$

Если ввести обозначение $a = - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0$ и

$$b = \frac{2,303 RT}{\alpha n F}, \text{ то } \eta = a + b \lg i \quad \text{- ур-е Таллеми}$$



Полерицау. кривая
стадии разредо-
ионизации при
 $\alpha = 0,5$ и $\psi_1 = const$



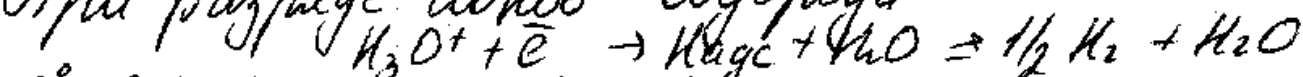
Полерицау. кривая в
полулогарифмич. коорд-х.

58. Теория замедленного разряда: влияние ДЭС на скорость электровосстановления ионов H_3O^+ и $S_2O_8^{2-}$

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha n F} \ln z_0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (\text{подставим значение } i)$$

$$\Rightarrow \eta = \text{const}_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{nF} \ln C_0 - \frac{RT}{nF} \ln C_2 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{q_0}{nF} - \frac{q_R}{nF} - \left(1 - \frac{z_0}{\alpha n}\right) \psi_1 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln i.$$

При разряде ионов водорода



$C_0 = [H_3O^+]$; $C_2 = \text{const}$; H_3O^+ не адсорб. на ртуть

$\Rightarrow q_0 = 0$. Энергия специф. адсорбции продуктов не зависит от потенциала и состава р-ра

($q_R = q_H + q_{H_2O} \neq \text{const}$) и укажем, что $z_0 = 1$ и $n = 1$, что $\eta = \text{const}_2 + \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$.

Рассмотрим разряд ионов H_2 у р-ра 1,1-вал. эл-та при окс-и спец. адс-и. ($KCl + KCl$)

$$\psi_1 = \psi_0 \approx \text{const}_3 + \frac{RT}{F} \ln c$$

$$c = [KCl] + [KCl]$$

$$\eta \neq \text{const} + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$$

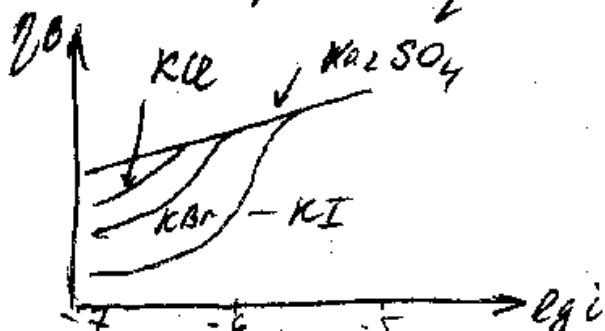
1) KCl разд. без адс-и $\Rightarrow c = [H_3O^+]$
 $\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$

2) $[KCl] + [KCl] = \text{const}$, но $[KCl]/[KCl]$ изменяется

$$\eta = \text{const}_4 - \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i$$

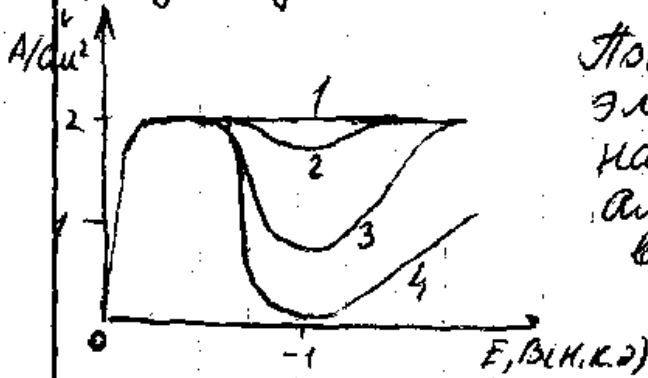
3) $c(KCl) \approx \text{const}$, $c(KCl) \neq \text{const}$

$$\alpha = 0,5 \Rightarrow \eta = \text{const}_5 + 0,058 \lg c + 0,116 \lg i.$$



Все р-ра 1Н и подкисл

Влияние $\Phi_{\text{ЭС}}$ на $S_2O_8^{2-}$.
 Анион начинает восстанавливаться при положительных зарядах поверхности электродов. Вблизи точки нулевого заряда M_0 при переходе от "+" заряда поверхности к отрицательному в разб. растворах γ электровосстановление анионов резко уменьшается.



Полимеризационные кривые электровосстановления $S_2O_8^{2-}$ на вращающемся медном амальгамированном электроде в р-х:

- 1 - 0,001M $K_2S_2O_8$ + 1M Na_2SO_4
- 2 - 0,001M $K_2S_2O_8$ + 0,1M Na_2SO_4
- 3 - 0,001M $K_2S_2O_8$ + 0,008M Na_2SO_4
- 4 - 0,001M $K_2S_2O_8$

При избытке посторонней соли, полимериз. кривая 1 имеет обыв. вид (лимит. стадия диффузии). Ток \uparrow со сдвигом E в катодную сторону \downarrow достигает значения предел. тока диффузии. При уменьшении ϵ соли на полимериз. кривой падает min , глубина K -го \uparrow с разбавлением раствора. Ток в min кривой 4 не зависит от скорости разбавления p -ра \Rightarrow кинетическая природа.

Объяснение появления min :

При переходе от "+" заряда пов-ти к "-" поверхностная концентрация реагирующих анионов резко уменьшается, т.к. анионы отталкиваются от "-" заряд. электрода. \Rightarrow резкое торможение электровосстановления анионов. Дальнейш. падение тока связано с тем, что при сдвиге E в отрицат. сторону $\downarrow E$ активация процесса электровосстановления

$$\Delta \bar{G}_\mp^\ddagger = \Delta \bar{G}_0^\ddagger + \alpha (g_0 - g_R) + \alpha nF(E - \psi_1)$$

Пусть $q_0 = q_R = 0$ (нет спец. адсорбции)

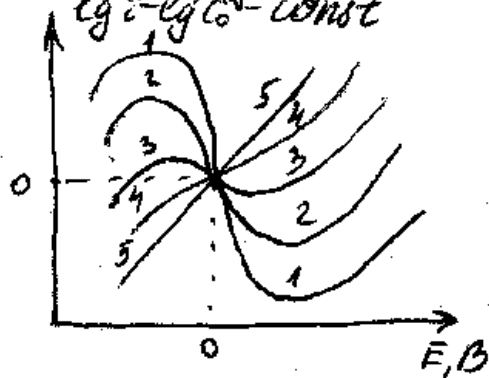
$$\vec{i} = n F C_0^0 k_s^0 \exp\left[\frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT}\right] \exp\left(-\frac{\alpha n F E}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow \ln \vec{i} = \text{const} + \ln C_0^0 + \frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT} - \frac{\alpha n F E}{RT}$$

Если $\psi_1 = 0 \Rightarrow$ ур-е Тафеля. При $\psi_1 < 0$ ($q < 0$) где $z_0 < 0$ следует, что скорость реакции $<$, чем при $\psi_1 = 0$.

При $\psi_1 > 0$ ($q > 0$) скорость реакции больше, чем при $\psi_1 = 0$.

$z_0 = -2$ разн. концентрации ПУВ (NaF)
 $\lg \vec{i} - \lg C_0^0 = \text{const}$



Общ. точка: $E_g = 0$
 $(\text{const} + \ln C_0^0 - \frac{\alpha n F E_g}{RT} = 0)$

Для расчёта попериз характеристик при сочетании стадии диффузии и стадии разряда:

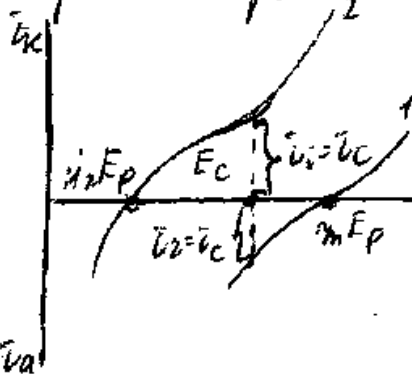
$$\frac{i_{\text{д}}}{i_{\text{д}} - i} = n F k_s^0 C_0^0 \exp\left[\frac{(\alpha n - z_0) F \psi_1}{RT}\right] \exp\left(-\frac{\alpha n F E}{RT}\right)$$

i - смешанный ток

59. Электрохимическая теория коррозии: стационарный потенциал и ток саморазрушения i_c . Методы защиты от коррозии.

Коррозия - процесс самопроизвольного разрушения M_0 при их контакте с окр. средой. Часто при контакте M_0 с р-н электролита \rightarrow электрохимический процесс

Цинковый электрод погружен в водный р-р соли M_0Cl_2 и приобретает $\varphi_{M_0} E_p$ (равновесный пот-л). При отклонении потенциала электрода в катодную сторону от $\varphi_{M_0} E_p$ на его поверхности выделяется M_0 . При отклонении в анодную сторону - растворение M_0 .



- Показаны кривые разряда и окисления цинка (1) и H_2 (2).

Т.к. $\varphi_{M_0} E_p$ более "-", чем $\varphi_{H_2} E_p$, то при добавлении кислоты к р-ру M_0Cl_2 на пов-ти M_0 происходит разряд ионов H_2 . Это связано с

отрывом e^- от M_0 и смещением пот-ла M_0 в анодную сторону. При смещ. E в ан. сторону \rightarrow выделение $H_2 \downarrow$, а \rightarrow растворение $M_0 \uparrow$. Устанавливается стационарное равновесие при $i_{k1} = i_{k2}$. При этом электрод приобретает E_c - стационар. потенциал, а скорость растворения M_0 при E_c $i_c = -i_1 = i_2$ - скорость саморазрушения.

$$\sum_k \vec{i}_k = \sum_k \vec{i}_k \quad - \text{при стационарном } E \sum \vec{i} \text{ всех катодных процессов} = \sum \vec{i} \text{ всех анодных процессов.}$$

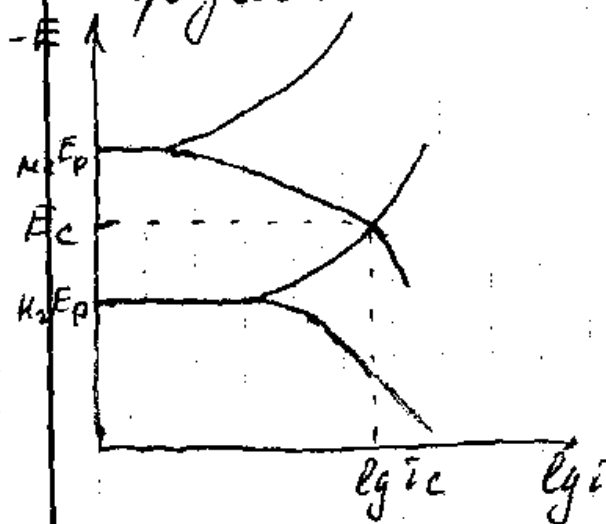
Различие между E_p и E_c :

1) E_p отвечает рав-ву \rightarrow реакций с участием окисленной и восстановленной форм M_0 и того же M_0 в-ва, E_c - рав-ву $\sum \vec{i}$ катодных и анод. реакций для нескольких различных систем.

2. При равновесии E состав фаз const, при E_p изменяется.

3. E_p не зависит от состояния пов-ти электрода.

Определение тока саморастворения i_c



Методы защиты.

1) Катодная поляризация Me.

При отклонении E_{Me} в отриц. сторону от E_c ↓ анодного растворения Me ↓, ↓ выделение H_2 ↑ ⇒ ↓ коррозии.

Создается от внешнего источника - катодная защита или соедин. основного Me с Me-протектором (в ряду напряжений левее) - протекторная защита.

2) Ингибиторные в-ва

3) Явление пассивности - при достижении определенного значения E ↓ анодного растворения Me резко ↓ и окисная пленка на Ae)

60. Химические источники тока. Тип и качественные аспекты их работы. Причины саморазряда.

Электрохимические источники тока - устройства, позволяющие осуществить непосредственное превращение хим. энергии в электрическую.

Требования:

- 1) Возможно большое ЭДС. Но надо учитывать, что по достижении опред. $\Delta\varphi$ на электродах источника тока становится возможным протекание р-й с участием мол-л р-ля. Невозможно создание источника тока с водн. электролитами и $\text{ЭДС} > 1,23 \text{ В}$ (но такие обмен H_2 и $\text{O}_2 \Leftrightarrow$ процессы протекают с перенапряж. $\Rightarrow \text{ЭДС} \approx 2$)
- 2) Возможно меньшее отклонение разности φ между электродами от ЭДС при работе ист-ка.
 \Rightarrow Напряжение на клеммах источника
$$U = E - |\Delta E_{\text{к}}| - |\Delta E_{\text{а}}| - I R_{\text{внутр.}}$$

2 пути $\uparrow U$: а) снижение потерь анда и катода за счет условий, при к-х электрохимич. пр-ва протекают так быстро.
б) макс \downarrow внутрен. сопротивление ист-ка тока.
- 3) Большая удельная ёмкость источника тока.
- 4) макс $>$ удельная мощность (тем $>$, чем $> S$)
- 5) макс низкий саморазряд.

Саморазряд - потери ёмкости источником тока при разомкнутой цепи.

Причина: образование на эл-дах локальных

элементов (из-за присутствие загрязнений в электролите или в материалах эл-дов, неоднородности эл-дов), работа которых приводит к бесконтрольному разложению электрохим. активных в-в и разрушению электродов.

3 группы источников:

I Первичные источники

$Zn | NH_4Cl | MnO_2 + e | C$ - Лекланше

Становятся непригодными после израсходов. в-в.

II Аккумуляторы - гальванические элементы, к-е допускают многократное пер-е.

$Pb | H_2SO_4 | PbO_2 | Pb$

III Электрохимические генераторы.

Электрохимически активные в-ва не закладываются заранее при изготовлении эл-в, а подводятся по мере израсходования.