

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

А.К. Оспанова
Г.Х. Шабикова
Л.И. Сыздыкова

ТЕОРИИ И ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Алматы
«Қазақ университеті»
2021

УДК 544
ББК 24.5
О 72

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
факультета химии и химической технологии и
РИСО КазНУ им. аль-Фараби (протокол №2 от 24.12.2020)*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор *Д.К. Камысбаев*
доктор химических наук, профессор *М.Б. Умерзакова*
доктор химических наук, профессор *Р.А. Омарова*

Оспанова А.К. и др.

О 72 Теории и проблемы физической химии: учебное пособие / А.К. Оспанова, Г.Х. Шабикова, Л.И. Сыздыкова. – Алматы: Қазақ университеті, 2021. – 192 стр.

ISBN 978-601-04-4998-5

Учебное пособие представляет курс лекций по дисциплине «Теории и проблемы физической химии» образовательной программы магистратуры 7М05301 – «Химия».

В учебном пособии представлена современная концепция теории растворов, основные теории химической и электрохимической кинетики и методы расчета кинетических параметров химических процессов. В доступной форме изложен сложный раздел физической химии – статистическая термодинамика. Большой раздел пособия посвящен теоретическим и прикладным аспектам коррозии. К разделам приведены рекомендации по прикладным задачам теоретического материала и задания для самостоятельной работы студентов.

**УДК 544
ББК 24.5**

ISBN 978-601-04-4998-5

© Оспанова А.К., Шабикова Г.Х., Сыздыкова Л.И., 2021
© КазНУ им. аль-Фараби, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
1. Современное состояние теории сольватации	8
1.1. Сольватация веществ. Определение понятия «сольватация»	9
1.2. Механизм сольватации	10
1.3. Числа сольватации и координации	13
1.4. Экспериментальные методы определения чисел сольватации	15
1.4.1. Определение чисел сольватации по подвижности ионов	16
1.4.2. Методы, основанные на законе Стокса и скорости диффузии	18
1.4.3. Определение чисел сольватации по влиянию электролитов на свойства растворов неэлектролитов	19
1.4.4. Термохимический метод определения чисел сольватации	22
1.5. Представления Самойлова о гидратации ионов	22
Темы для СРС	27
Литература	27
2. Основы статистической термодинамики	29
2.1. Статистическая физика и статистическая термодинамика	29
2.2. Микроканонические и канонические средние	31
2.3. Закон распределения молекул по энергиям (закон Больцмана)	35
2.4. Теорема Лиувилля	39
2.5. Статистический характер второго закона термодинамики	43
2.6. Подсчет микросостояний по Больцману	43
2.7. Пример расчета числа микросостояний системы	47
2.8. Сумма по состояниям системы	49
2.9. Виды статистических сумм по состоянию	55
2.9.1. Поступательная сумма по состоянию	55
2.9.2. Вращательная статсумма	60
2.9.3. Колебательная статсумма	64
2.9.4. Электронная статсумма	68
2.10. Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями ...	71
2.11. Сумма по состояниям реальных газов	77
Примеры и задачи	82
Задания для СРС	86
Литература	89
3. Теории химической кинетики	90
3.1. Теория активных столкновений (ТАС)	92
3.1.1. Основы теории активных столкновений	94
3.1.2. Стерический фактор	98
3.1.3. Истинная и кажущаяся энергия активации	98
3.1.4. Применение ТАС к мономолекулярным реакциям.	
Гипотеза Линдемана	100

3.2. Теория активированного комплекса (ТАК), или теория переходного состояния	103
3.2.1. Поверхность потенциальной энергии реакции	104
3.2.2. Основные постулаты теории активированного комплекса	106
3.2.3. Статистический аспект теории активированного комплекса	112
3.2.4. Термодинамический аспект теории активированного комплекса ..	114
Задания для СРС	117
Литература	117
4. Кинетика электрохимических процессов	118
4.1. Скорость электрохимической реакции	118
4.2. Электродная поляризация, виды поляризации	122
4.3. Теоретические основы концентрационной (диффузионной) поляризации	125
4.4. Предельная плотность тока	130
4.5. Основы полярографического метода	132
4.6. Метод вращающегося дискового электрода	136
4.7. Теоретические основы электрохимической поляризации	137
4.8. Температурно-кинетический метод Горбачева	141
Задания для СРС	142
Литература	143
5. Термодинамика и кинетика электрохимической коррозии	144
5.1. Природа и типы коррозии	145
5.2. Скорость электрохимической коррозии	149
5.3. Прогнозирование коррозии	153
5.4. Механизм коррозии	153
5.5. Термодинамический аспект коррозии. Диаграммы Пурбэ	159
5.5.1. Построение диаграмм $E = f(\text{pH})$	159
5.5.2. Построение диаграммы «потенциал – рН» для редокс-пар воды ..	162
5.5.3. Построение упрощенной диаграммы «потенциал – рН» для железа	164
5.5.4. Совместное использование диаграмм $E = f(\text{pH})$, железа и воды	170
5.6. Прикладные аспекты равномерной коррозии	170
5.7. Кинетика электрохимической коррозии	171
5.7.1. Отдельный электрод	171
5.7.2. Электрод, на котором протекают сопряженные реакции	172
5.8. Различные типы неравномерной или гальванической коррозии ...	174
5.8.1. Роль неоднородности в неравномерной коррозии	174
5.8.2. Гальваническая коррозия	175
5.8.3. Коррозия в условиях дифференциальной аэрации	177
5.9. Методы защиты от коррозии	179
5.9.1. Нанесение на металл защитного покрытия (пассивный метод)	180

5.9.2. Естественно защищенные от коррозии металлы	181
5.9.3. Защита с использованием жертвенного (протекторного) анода.....	182
5.9.4. Катодная защита задаваемым током (активная защита)	183
5.9.5. Критерии выбора метода катодной защиты	183
5.9.6. Анодная защита	184
5.9.7. Использование ингибиторов коррозии	184
Примеры и задачи	185
Контрольные задания	189
Задания для СРС	190
Литература	191

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основу настоящего учебного пособия составляет материал лекций по курсу «Теории и проблемы физической химии», который в течение ряда лет авторы преподавали на факультете химии и химической технологии для магистрантов образовательной программы 7М05301 – «Химия». Материал учебного пособия также отражает опыт преподавания физической химии студентам естественнонаучных факультетов МГУ им. М.В. Ломоносова.

При изложении теоретического материала мы придерживались систематического и последовательного изложения материала, вводя вначале термины и определения, затем переходя к изложению основных положений классических теорий, выводу и анализу основных уравнений и формул. В учебном пособии в полном объеме представлена современная концепция теории растворов, рассмотрены межмолекулярные взаимодействия в растворах сильных электролитов с точки зрения сольватационных процессов, рассмотрено влияние различных факторов на механизм образования сильных электролитов. Подробно рассмотрены основные теории химической и электрохимической кинетики и методы расчета кинетических параметров химических процессов, которые, как известно, играют важную роль при обобщении и анализе результатов научных исследований. Кроме того, в доступной форме представлен сложный раздел физической химии – статистическая термодинамика, который практически не нашел отражения во многих классических учебниках по физической химии. Большой раздел пособия посвящен теоретическим и прикладным аспектам коррозии. К разделам приведены рекомендации по прикладным задачам теоретического материала и задания по самостоятельной работе студента. Учебное пособие написано в соответствии с требованиями кредитной технологии обучения и является современным учебным материалом.

Книга может представлять интерес также для студентов химических и химико-технологических специальностей, которые смогут ознакомиться с теоретическими и прикладными аспектами физической химии, конкретными примерами и задачами для самостоятельного освоения.

Авторы будут признательны и благодарны за все критические замечания и пожелания по содержанию материала учебного пособия.

1

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ СОЛЬВАТАЦИИ

Достижения современной химии растворов однозначно указывают на то, что термодинамические и кинетические свойства растворов определяются, в первую очередь, сольватацией. Количественные расчеты различных свойств раствора связаны, прежде всего, со знанием энергии взаимодействия частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Процессы сольватации происходят из серии тонких специфических эффектов: поляризуемость, диполь-дипольные взаимодействия, образование водородных и других донорно-акцепторных связей, перенос заряда, образование обобщенных молекулярных орбиталей между частицей и молекулами растворителя, анизотропная сольватация различных частей молекулы (смешанными растворителями), изменение вращения, конформации и других свойств частицы. Это не полный перечень процессов, происходящих при образовании растворов, поэтому этим явлениям уделяется большое внимание со стороны современной теоретической и прикладной химии.

1.1. Сольватация веществ.

Определение понятия «сольватация»

Термин «сольватация» (гидратация) был введен в химическую науку в 1891 году А.И. Каблуковым для представления о существовании в растворах электролитов комплексных соединений ионов с водой. Термин «гидратация» – частное от понятия «сольватация» применительно к водным растворам. Наиболее общим определением понятия сольватации можно считать следующее: сольватация – это явление взаимодействия частиц растворенного вещества с молекулами растворителя.

К.П. Мищенко и Г.М. Полторацкий, изучившие термодинамику и строение водных и неводных растворов электролитов, так определяют сольватацию: «В бесконечно разбавленном растворе под сольватацией следует понимать всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролитов в растворе».

Г.А. Крестов, исходя из термодинамического подхода к процессу растворения типичных электролитов, формулирует определение термина следующим образом: «Под сольватацией следует понимать совокупность изменений, связанных с образованием ионного раствора определенного состава из ионов в газообразном состоянии и жидкого растворителя».

О.Я. Самойлов, изучивший структуру водных растворов электролитов и гидратацию электролитов, определяет сольватацию как влияние ионов или молекул растворяемого вещества на структуру растворителя (в частном случае, воды). При этом гидратация ионов понимается Самойловым не как связывание определенного числа молекул растворителя, а как действие ионов на трансляционное движение ближайших к ним молекул растворителя. Прочное связывание ионами ближайших молекул растворителя представляется как предельный случай уменьшения подвижности этих молекул.

Суть всех вышеприведенных частных определений одна и заключается в следующем современном определении: *«Под сольватацией нужно понимать совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе при взаимодействии частиц растворенного вещества с молекулами растворителя».*

Как видим, современное определение явления сольватации охватывает сольватацию веществ любой природы (электролитов и неэлектролитов) в любом (полярном и неполярном) растворителе.

1.2. Механизм сольватации

В настоящее время нет единой точки зрения на механизм сольватации, так как процесс взаимодействия растворенной частицы с молекулами растворителя зависит от многих факторов (прежде всего, от природы растворяемого вещества и растворителя).

Если сольватируемое вещество – неэлектролит, то сольватацию можно разделить на «физическую» и «химическую». Если в растворе происходит образование комплексов типа менделеевских гидратов, то химические силы будут намного превосходить другие силы и дадут наибольший вклад в энергию взаимодействия.

Следующая по величине химическая сила – водородная связь. Через водородную связь происходит гидратация многих неэлектролитов молекулами воды. В системах, где отсутствуют химические силы, сольватацию можно описать межмолекулярными взаимодействиями физического (электростатического) типа: диполь-дипольные и дисперсионные взаимодействия.

Если сольватируемое вещество электролит, то сольватация происходит очень сильно, особенно в полярных растворителях (например, в воде), благодаря взаимодействию заряда ионов с молекулой растворителя. Однако, как считает К.П. Мищенко, наличие заряда не исключает другие виды взаимодействия, а лишь накладывается на них. Таким образом, сольватацию электролитов тоже можно разделить на «физическую» (электростатическую) и «химическую». Химическая составляющая сольватации является определяющей в том случае, если центральная частица растворенного вещества сильный комплексообразователь. Например, образование даже твердых гидратов солей Cu, Mg, Ca, Fe и многих других металлов является типичным процессом комплексообразования.

Благодаря заряду сольватация ионов носит ближний и дальний характер и, соответственно, связана с энергией ближнего и

дальнего взаимодействия. В связи с этим Дж. Бокрис (1949 г.) использовал термины «первичная» и «вторичная» гидратация. Первичная сольватация включает молекулы растворителя, находящиеся вблизи иона, лишенные поступательной степени свободы и совершающие броуновское движение вместе с ионом как одна частица. Вторичная сольватация состоит из молекул растворителя, взаимодействующих с частицами растворенного вещества за счет дальнего действия ионов через первичный сольватный (гидратный) слой. Ближнее взаимодействие относится к сильному, а дальнее к слабому, что основано на изменении силы и энергии взаимодействия с расстоянием. Поэтому принято считать, что вокруг частицы растворенного вещества расположены две сольватные оболочки – первичная и вторичная. Число молекул растворителя в первичной сольватной оболочке называют координационным числом, или просто числом сольватации n_s данной частицы, значение которого зависит от природы данной частицы и растворителя, а также от температуры. Молекулы, входящие во вторичную сольватную оболочку, оказывают влияние на протекающие в растворе процессы за счет взаимодействия их с первично сольватированной частицей.

Сложный случай наблюдается в растворах с низкой диэлектрической постоянной, где существуют целый ряд разного рода частиц растворенного электролита: ионы, ионные пары, молекулы, ионные тройники и т.п.

При изучении сольватации ионов интересно сопоставить величины подвижности и величины кристаллографических радиусов ионов. Согласно уравнению Стокса $U_i = \frac{Ze}{6\pi\eta r}$ можно ожи-

дать, что максимальному радиусу (r) соответствует минимальная электрическая подвижность (U_i) ионов. По кристаллографическому радиусу ионы щелочных металлов расположены в ряд:

$$r_{\kappa}, \text{ \AA} : \overset{\circ}{\text{Li}}^+ < \overset{\circ}{\text{Na}}^+ < \overset{\circ}{\text{K}}^+ < \overset{\circ}{\text{Rb}}^+ < \overset{\circ}{\text{Cs}}^+.$$

А по электрическим подвижностям эти ионы располагаются в такой же ряд:

$$U_i, \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с}): \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+,$$

т.е., чем меньше ион, тем меньше его электрическая подвижность, которая противоречит вышеприведенному уравнению подвижности.

Это противоречие легко можно понять, если представить, что ионы в растворе находятся не в «голом», а сольватированном виде. Согласно электростатической теории сольватации, ионы с меньшими радиусами характеризуются большей энергией сольватации благодаря большей плотности заряда: $\rho = Z/r_k$. Чем сильнее сольватирован ион, тем больше его радиус, который принято называть стоковским (r_{cm}). В ряду ионов щелочных металлов катионы лития благодаря самому малому размеру (r_{Li^+}) обладают большей плотностью заряда, следовательно, более сильной сольватацией, и размер сольватированного иона лития (r_{cm}) становится больше, а электрическая подвижность меньше, чем у остальных ионов щелочных металлов. Эти ионы по своим стоковским радиусам располагаются в ряд:

$$r_{ct}, \text{ \AA}: \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+,$$

который согласуется с уравнением Стокса.

О.Я. Самойлов разделяет сольватацию на ближнюю и дальнюю. Ближняя, по Самойлову, отражает взаимодействие ионов с ближайшими молекулами растворителя, непосредственно окружающими ионы, дальняя – взаимодействие ионов с молекулами растворителя, не являющимися непосредственным окружением иона, а находящимися далее от них. При этом гидратация ионов понимается Самойловым не как связывание определенного числа молекул растворителя, а как (разрушающее или укрепляющее) действие ионов на структуру воды, которое оценивается влиянием иона на трансляционное движение ближайших молекул воды. При укрепляющем действии ионов на структуру растворителя происходит явная сольватация, а при разрушающем действии сольватацию принято называть отрицательной.

Таким образом, имеются два подхода к объяснению явления сольватации частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Один из них основан на учете взаимодействия ион – растворитель с образованием связи иона с определенным числом молекул растворителя. Г.А. Крестовым сольватация связана с «представлениями о термодинамической устойчивости агрегата ион – молекулы растворителя», которая определяется общей энергией взаимодействия между ионами и молекулами растворителя. В связи с этим она называется «термодинамической сольватацией», связанной с термодинамическими свойствами растворов.

Во втором подходе сольватацию рассматривают с точки зрения изменения межмолекулярного взаимодействия растворителя, т.е. сольватация оценивается с позиции влияния ионов на трансляционное движение окружающих их молекул растворителя (воды). Устойчивость ближнего окружения оценивается по скорости их обмена с молекулами растворителя второго, дальнего плана, которая считается зависимой не от полной энергии взаимодействия, а от ее изменения на малых расстояниях вблизи иона. Сольватация называется «кинетической» и рассматривается в неразрывной связи с кинетическими свойствами растворов (вязкость, электрическая проводимость, диффузия и др.). Обе точки зрения на гидратацию (сольватацию) ионов едины и взаимно дополняют друг друга. Более полная и правильная картина явления сольватации ионов может быть представлена с учетом особенностей двоякого подхода взаимодействия ионов с молекулами растворителя с образованием жидкого гидрата того или иного состава и характера взаимообмена молекул воды в зависимости от степени специфичности этого взаимодействия. При этом энергия взаимодействия иона с молекулами растворителя и молекул растворителя между собой является общей основой для этих двух подходов к процессу сольватации.

1.3. Числа сольватации и координации

Числа координации отражают число молекул воды, находящихся в той или иной координационной сфере, окружающей ион.

Числа гидратации (сольватации), или гидратное (сольватное) число, – исторически сложившийся термин, под которым понимается число молекул воды (растворителя), входящее в состав жидкого гидрата, которое и стремимся обнаружить в растворе и количественно оценить при помощи различных физико-химических методов. Для этого в различные формулы расчета закладываются параметры, исходя из наших представлений о том, какими величинами данного свойства должны обладать молекулы растворителя (в частности воды) в свободном состоянии и молекулы растворителя, связанные с сольватируемой частицей в жидкий сольват.

Данные по числам сольватации и координации следует рассматривать с точки зрения сопоставимости результатов, полученных различными методами, согласованности данных различных авторов по одному и тому же методу, а также с позиции степени соответствия этих величин предполагаемому числу молекул растворителя, связанных с частицей, входящей в состав жидких сольватов.

Для ионов с относительно малыми размерами и большими плотностями заряда числа гидратации получаются меньше и больше ожидаемого числа молекул воды ближней координации. Числа гидратации, определенные для тех же ионов по термодинамическим свойствам, в частности по активности, могут быть и меньше, и больше по сравнению с найденными по кинетическим свойствам. В случаях, когда числа гидратации получаются больше предполагаемого числа молекул воды, непосредственно координирующих ион, считают, что в число гидратации входит некоторое число молекул воды дальней координации. Таким образом, под числом гидратации подразумевают число координированных молекул воды вблизи и далее от иона.

Для того чтобы понять природу чисел гидратации, их связь с числом координации, следует рассмотреть механизм формирования окружения иона с энергетической стороны, ибо условия, обеспечивающие вход соответствующих молекул воды в состав устойчивого гидрата в растворе, заложенные в различные уравнения расчета, определяются, в конечном счете, относительной энергией процесса взаимодействия иона с молекулами воды по сравнению с энергией межмолекулярного взаимодействия. Энергетика

– фактор, определяющий количественную связь гидратации с соответствующими физико-химическими свойствами растворов.

Таким образом, выясняется, что числа гидратации не всегда являются простым, прямым зеркальным отражением числа молекул воды, входящих в состав жидкого гидрата в растворе, а находятся в более сложной зависимости от него, от состояния молекул воды, окружающих заряженные частицы ионов, ионных пар, их ассоциатов, от числа координации. Числа гидратации нельзя заменить числами координации, ибо числа координации зависят, прежде всего, от геометрической, пространственной возможности взаимного расположения частиц в растворе, тогда как числа гидратации определяются относительной энергетической характеристикой этих частиц, отражением которых являются величины соответствующих свойств растворов. Поэтому числа гидратации и числа координации тесно связаны и изучение количественной связи между ними и свойствами растворов как способ исследования растворов электролитов не утратило еще своей актуальности.

1.4. Экспериментальные методы определения чисел сольватации

В настоящее время известны более 25 физико-химических методов исследования растворов, кристаллогидратов и определения чисел сольватации (в частности, чисел гидратации). Как правило, методы, применяющиеся для определения чисел сольватации ионов, дают возможность определить либо сумму чисел сольватации ионов, образующих электролит, либо разность. Только немногие методы позволяют непосредственно определить числа сольватации отдельных ионов. При расчетах числа сольватации одного из ионов находят на основании теоретических расчетов или принимают равным нулю, например, считают, что анионы галогенов не сольватированы вовсе (что не всегда верно!) и все число сольватации электролита относят к катиону.

1.4.1. Определение чисел сольватации по подвижности ионов

Одним из классических способов определения числа молекул, непосредственно окружающих ион, является расчет на основании данных по числам переноса. Число переноса катиона – это отношение подвижности катиона к сумме подвижностей катиона и аниона:

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + V_-}. \quad (1.1)$$

Соответственно, число переноса аниона – это отношение подвижности аниона к сумме подвижностей аниона и катиона:

$$t_- = \frac{V_-}{U_+ + V_-}. \quad (1.2)$$

Сумма чисел переноса ионов (катиона и аниона) равна единице:

$$t_+ + t_- = 1. \quad (1.3)$$

Числа переноса катиона и аниона на основании схемы Гитторфа определяют по изменению концентрации (ΔC) в анодном и катодном пространстве:

$$t_+ = \frac{\Delta C_a}{\Delta C_a + \Delta C_k} \quad (1.4)$$

и

$$t_- = \frac{\Delta C_k}{\Delta C_a + \Delta C_k}. \quad (1.5)$$

Подсчитанные таким путем числа переноса будут правильными, если изменение концентрации в катодном и анодном пространстве является результатом только перемещения и разрядки ионов. Однако если катионы (или анионы), двигаясь к катоду (или

аноду), не только уходят сами из анодного (катодного) пространства, но и уносят некоторое количество растворителя, то изменение концентрации в катодном (и анодном) пространстве будет также следствием переноса растворителя ионами.

Введем понятие истинной подвижности $U_{ист}$, в отличие от обычно определяемой подвижности U , которую принято называть кажущейся подвижностью. Соответственно введем истинные t' и кажущиеся t числа переноса. Установим соотношение между ними. При прохождении одного фарадея электричества анионы переносят в сторону анода $(1 - t'_+)$ · n_- молей воды, катионы в сторону катода $t'_+ \cdot n_+$ молей воды. Всего из анодного в катодное пространство будет перенесено B молей воды:

$$B = (1 - t'_+) \cdot n_- - t'_+ \cdot n_+, \quad (1.6)$$

где n_- и n_+ – числа молей аниона и катиона соответственно.

Число переноса t равно кажущемуся числу моль-эквивалентов электролита, а t' – истинному числу моль-эквивалентов, перенесенных из анодного (или катодного) пространства. Разность этих двух величин определяется числом моль-эквивалентов электролита, которое было бы растворено в B молях воды, т.е. $B \frac{N_{\Delta}}{N_p}$

(где N_{Δ} и N_p – мольная доля соответственно электролита и растворителя). Следовательно

$$t_+ - t'_+ = \frac{N_{\Delta}}{N_p} \cdot B = cB, \quad (1.7)$$

где $c = \frac{N_{\Delta}}{N_p}$ – концентрация, выраженная отношением чисел молей.

Для анионов

$$t_- - t'_- = -\frac{N_{\Delta}}{N_p} \cdot B. \quad (1.8)$$

Величину B можно определить по характеру изменения зависимости между t и c . Действительно, дифференцирование уравнения (1.7) дает

$$\frac{dt_+}{dc} = B. \quad (1.9)$$

Этот способ определения чисел сольватации недостаточно точен, т.к. с увеличением концентрации числа переноса изменяются не только в связи с изменением количества растворителя, перенесенного ионами, но и в связи с изменением подвижности в результате межионного взаимодействия. Кроме того, этим путем можно определить только разность в числах сольватации ионов.

Один из распространенных методов определения чисел сольватации состоит в том, что к раствору электролита добавляют неэлектролит, т.е. вещество, которое не переносится током (чаще всего сахар). В первом приближении можно считать, что сахар не вступает в сольватную оболочку. Тогда, если одновременно с наблюдением за изменением концентрации электролита проследить за изменением концентрации сахара, можно установить количество воды, переносимое ионами. Концентрация сахара либо будет уменьшаться, если количество перенесенной воды будет превышать количество унесенной, либо увеличиваться, если будет обратное соотношение.

Изменение концентрации неэлектролитов, которое наблюдается в катодном или анодном пространстве, является результатом сольватации обоих ионов, и, следовательно, этим путем можно определить только разницу между числами сольватации обоих ионов. Однако если число сольватации одного иона принять за стандарт, тогда можно сравнить числа сольватации между собой.

1.4.2. Методы, основанные на законе Стокса и скорости диффузии

Один из методов определения чисел сольватации основан на определении радиуса иона непосредственно из закона Стокса, т.е. исходя из уравнения $U = \frac{Ze}{6\pi\eta}$. По этому уравнению, из подвиж-

ности (U), вязкости (η) среды определяют величину радиуса (r) иона, а на основании r – объем иона $4/3(\pi r_c^3)$. Полученный объем сольватированного иона сравнивают с объемом несольватированного иона, основываясь на кристаллографическом радиусе иона $4/3(\pi r_{кр}^3)$. Разность между этими объемами является объемом сольватной оболочки:

$$\Delta V = 4/3(\pi r_c^3) - 4/3(\pi r_{кр}^3). \quad (1.10)$$

Если этот объем разделить на объем одной молекулы растворителя, то найдем число всех молекул, присоединенных к иону, т.е. число сольватации данного иона.

На основании таких данных показано, что водная оболочка вокруг иона состоит из нескольких слоев молекул воды.

Близким по идее к рассмотренному выше методу является метод диффузии. По этому методу, исходя из скоростей диффузии, определяют коэффициент диффузии:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta}. \quad (1.11)$$

Исходя из коэффициента диффузии (D) и вязкости (η) раствора, измеренных при данной температуре (T), определяют радиус (r_c) и объем сольватированного иона. Вычитая из полученного объема собственный объем иона, находят объем сольватной оболочки (ΔV) и определяют числа сольватации.

Метод, основанный на определении скорости прохождения ионов через мембраны, в принципе не отличается от способа, основанного на скорости диффузии.

1.4.3. Определение чисел сольватации по влиянию электролитов на свойства растворов неэлектролитов

Кроме рассмотренных выше, существует ряд методов, в которых определяется сольватация всего электролита, т.е. обоих ионов. Обычно эти способы основаны на влиянии электролитов на различные свойства растворов неэлектролитов.

Один из наиболее распространенных методов основан на изучении влияния солей на растворимость неэлектролитов. Впервые вопрос о влиянии солей на растворимость неэлектролитов, преимущественно газов, изучался Сеченовым, который установил, что растворимость газа в присутствии электролита равна его растворимости в отсутствии электролита, умноженной на величину e^{-kC} :

$$S = S_0 \cdot e^{-kC}, \quad (1.12)$$

где S_0 – растворимость газа в отсутствии электролита; k – константа; C – концентрация электролита.

При добавлении солей понижается растворимость не только газов, но и жидкостей. Это явление носит название «высаливание». Одной из причин высаливания является сольватация солей молекулами растворителя, в результате чего свободных молекул растворителя в растворе становится меньше и растворимость неэлектролита падает. Если предположить, что для растворения данного количества неэлектролита требуется определенное количество молекул растворителя, то по уменьшению растворимости можно определить, какое количество воды соединилось с электролитом. Например, 55,5 моль воды в отсутствии соли растворяют 3 моль фенола, а в одномолярном растворе NaCl те же 55,5 моль растворяют 2 моль фенола. Если 3 моль фенола соответствует 55,5 моль воды, то 2 моль фенола соответствует только 37 моль; 18,5 моль воды не участвует в растворении. Эта часть воды соединена с солью.

Подобный же расчет для 3 М раствора NaCl показывает, что на одну молекулу соли приходится уже только восемь молекул воды.

Кроме этого способа определения чисел сольватации, существуют другие методы, в основе которых лежит та же идея. Это – исследование сольватации по влиянию солей на изменение поверхностного натяжения и на изменение адсорбции. Оба способа аналогичны. В них устанавливается зависимость адсорбции или поверхностного натяжения от концентрации, например, анилина или фенола в присутствии соли и в отсутствие соли. Поверхностное натяжение снижается, а величина адсорбции повышается по мере добавления соли.

Расчет делается из того предположения, что концентрация фенола, рассчитанная на свободное количество воды, одна и та же в

тех случаях, когда наблюдается одинаковая величина адсорбции или поверхностного натяжения.

Концентрация фенола в чистой воде C_0 больше, чем в растворе C_1 . Однако действительные концентрации при одном поверхностном натяжении в растворе соли и в воде равны. Концентрация в растворе соли увеличилась в результате того, что часть воды связана с солью. Отсюда рассчитывается, какое количество воды связано с солью.

Можно определить сольватацию по влиянию солей на распределение неэлектролитов между несмешивающимися жидкостями, например, на распределение фенола между водой и бензолом, в котором соль нерастворима. Прибавление соли смещает распределение фенола в сторону увеличения концентрации бензольного раствора. Исходя из изменения константы распределения, определяют числа гидратации. Эти числа приведены в таблице 1 вместе с другими данными о сольватации, полученными по исследованиям влияния солей на свойства неэлектролитов.

Таблица 1

Числа гидратации солей

Метод	Неэлектролит	Числа гидратации				
		NaCl 1 М	NaBr 1 М	KCl 1 М	KBr 1 М	LiCl 1 М
Растворимость	H ₂	11,0	-	10,0	-	8,0
	O ₂	15,0	-	10,0	8,6	-
	N ₂ O	12,0	11,0	8,7	7,6	10,0
	C ₆ H ₅ NH ₂	16,5	-	-	-	13,0
	(C ₂ H ₅) ₂ O	23,5	-	-	-	18,5
	CH ₃ COOC ₂ H ₅	18,0	14,0	17,0	12,5	-
Коэффициент распределения	CH ₃ COOC ₂ H ₅	16,0	-	14,0	-	-
	C ₆ H ₅ OH	20,0	-	-	-	12,5
Адсорбция	C ₆ H ₅ OH	20,0*	17,5	16,0	9,0	19,0**

* При 3 М NaCl число гидратации 13,0

** При 3 М LiCl число гидратации 12,0

По мере увеличения концентрации числа гидратации солей постепенно падают. Числа сольватации обычно меньше чисел гидратации.

1.4.4. Термохимический метод определения чисел сольватации

О.Я. Самойловым предложен термохимический метод определения чисел гидратации ионов. Метод основан на представлениях о том, что протон в растворе не закреплен за определенной молекулой воды и известное время пребывает у каждой молекулы. Благодаря этому можно считать, что протон сообщает всем молекулам воды определенный заряд и что каждая молекула воды выступает как положительный ион с зарядом, в n раз меньшим заряда протона, если n – число молекул воды, приходящихся на один протон.

Известно, что теплота растворения соли зависит от концентрации ионов водорода в растворе. Так, теплота растворения LiCl и NaCl в растворах HCl зависит от ее концентрации. Самойлов объясняет это обстоятельство тем, что, благодаря наличию положительного заряда на молекулах воды происходит их некоторое дополнительное отталкивание от положительных ионов и притяжение к отрицательным, так как размеры анионов больше, заряды в основном сказываются на взаимодействии воды с катионами. Дополнительное отталкивание уменьшает положительные тепловые эффекты и увеличивает отрицательные. Основываясь на этом, Самойлов разработал термохимический метод определения чисел гидратации. Эти числа для катионов щелочных металлов оказались равными примерно 4, а для анионов – от 4 до 5. Автор считает, что гидратное число 4 соответствует наименьшему нарушению структуры воды при образовании раствора ионов.

1.5. Представления Самойлова о гидратации ионов

Самойлов рассматривает гидратацию не как связывание ионами того или другого числа молекул воды, а как влияние ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды. Оказалось,

что некоторые ионы уменьшают подвижность ближайших молекул воды, а около других ионов подвижность воды становится большей. Последнее явление названо Самойловым «отрицательной гидратацией». Такой подход представляет, прежде всего, интерес при рассмотрении гидратации ионов, не слишком сильно связывающих молекулы воды, но он имеет и более общее значение, так как прочное связывание воды можно представить как предельный случай уменьшения ее подвижности.

Самойлов считает, что хотя полная энергия взаимодействия иона с молекулами воды очень велика и заметно больше энергии взаимодействия между молекулами воды, процесс обмена с ближайшими молекулами воды никак не связан с энергией удаления молекул воды из сольватной оболочки.

Следует предположить, что частота обмена (коэффициент диффузии) определяется потенциальным барьером, отделяющим молекулы воды в гидратной оболочке от молекул воды, не связанных с ионом. Обмен зависит не от полной энергии взаимодействия, а от изменения энергии на очень малых расстояниях вблизи иона. В связи с этим можно ожидать любой характер влияния ионов на трансляционные движения молекул воды. Самойлов считает, что представления о связывании воды в гидратную оболочку не являются общими. Общий подход следует основывать на рассмотрении влияния ионов на трансляционное движение ближайших к иону молекул. Если обмен ослаблен, то гидратация иона значительна. По мере того, как частота обмена возрастает, гидратация ослабляется.

Рассмотрим с этой точки зрения первичную и вторичную сольватации. По Самойлову, первичная сольватация определяется только кинетическими факторами, т.е. обменом, в то время как вторичная сольватация определяется влиянием поля иона. Эта дальняя сольватация и определяет в основном величину энергии сольватации.

Оценка подвижности молекул воды вблизи иона производится Самойловым из следующих соображений. Как уже говорилось, молекулы жидкостей, в том числе и молекулы воды, находясь в окружении себе подобных, пребывают в стационарном состоянии в течение среднего времени τ . Этому времени соответствует

величина потенциального барьера E . Среднее время пребывания молекул около иона характеризуется временем τ' . Время $\tau \neq \tau'$. Времени τ' соответствует энергия активации $E + \Delta E$. Величина ΔE показывает изменение потенциального барьера под влиянием иона. Следовательно, характер гидратации иона в растворе определяется отношением τ'/τ и величиной ΔE . Если ион прочно связывает молекулы воды, то τ'/τ и ΔE велики. Из уравнения (1) следует, что

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT}, \quad (1.13)$$

следовательно

$$\tau' = \tau_0 e^{(E + \Delta E)/RT}, \quad (1.14)$$

$$\tau' / \tau = e^{\Delta E/RT}. \quad (1.15)$$

Таким образом, характер гидратации определяется величиной ΔE . Расчет величины ΔE может быть сделан, исходя из влияния температуры на подвижность ионов (U_i) и вязкость растворов (η_i). На основании представлений о строении жидкостей Самойлов вывел уравнение Писаржевского – Вальдена $U_i \cdot \eta_i = const$, из которого следует, что

$$\frac{1}{U_i} \cdot \frac{dU_i}{d\tau} = \frac{1}{\eta_i} \cdot \frac{d\eta_i}{d\tau}. \quad (1.16)$$

Как известно, вязкость жидкости зависит от энергии активации переноса E . В рассматриваемом нами случае

$$\eta_i = B_i T e^{(E + \Delta E)/RT}.$$

Соответственно зависимость вязкости чистой воды от температуры

$$\eta = B T e^{E/RT}.$$

В обоих уравнениях коэффициент B не зависит от температуры (T). Дифференцируя оба уравнения и сравнивая дифференциалы:

$$\frac{1}{\eta_i} \cdot \frac{d\eta_i}{d\tau} = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{d\tau} - \frac{\Delta E}{RT^2}. \quad (1.17)$$

Подставляя выражения (1.17) в уравнение (1.16), получим:

$$\frac{1}{U_i} \cdot \frac{dU_i}{d\tau} = -\frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{d\tau} - \frac{\Delta E}{RT^2}. \quad (1.18)$$

Таким образом, из сравнения величин температурных коэффициентов подвижности и вязкости можно найти знак и величину ΔE . Ниже приведены температурные коэффициенты подвижности и величины энергии ΔE (при 21,5 °C):

	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺
$\frac{1}{U_i} \cdot \frac{dU_i}{d\tau} \cdot 100$	2,65	2,44	2,17	2,12	2,16	2,15	2,13	2,54	2,54
τ_i	0,78	0,98	1,33	1,65	1,81	1,96	2,20	0,78	1,06
ΔE , кДж/моль	3,05	1,05	-1,05	-1,38	-1,13	-1,21	-1,34	10,92	1,88

Сравнение этих величин с коэффициентом вязкости $\frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{d\tau} = 0,024$ говорит о том, что для ионов Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, Na⁺ $\Delta E > 0$, а для ионов с большими радиусами K⁺, Cs⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻ $\Delta E < 0$. Таким образом, имеют место два случая: 1) $\Delta E > 0$ и соответственно $\tau'/\tau > 1$; 2) $\Delta E < 0$ и $\tau'/\tau < 1$.

Первый случай соответствует связыванию ближайших молекул воды; во втором случае молекулы воды вокруг иона становятся более подвижными. Последнее явление и названо Самойловым отрицательной гидратацией. Он считает, что представления об обмене в гидратной оболочке не противоречат тому факту,

что гидратация ионов всегда сопровождается выделением большого количества энергии. По его мнению, большой эффект соответствует дальнейшей гидратации иона, хотя почти 70 % энергии выделяется при гидратации за счет иондипольного взаимодействия. Самойлов считает, что установление отрицательной гидратации приводит к необходимости отказаться от представлений о связывании молекул воды ионами. Он подчеркивает, что обмен молекул воды зависит не от полной энергии гидратации, составляющей десятки кДж на моль воды, и полной энергии взаимодействия молекул воды ω , также имеющей порядок 41,8 кДж/моль, а от изменения энергии на малых расстояниях Δh и $\Delta \omega$, имеющих порядок 4,18 кДж/моль. За счет более быстрого падения энергии взаимодействия молекул при $h \gg \omega$ может иметь место соотношение $\Delta h \gg \Delta \omega$. Основываясь на развитых представлениях, Самойлов объясняет увеличение активности воды в растворах солей, ионы которых имеют отрицательную гидратацию, и рассматривает связь подвижности ионов с коэффициентом самодиффузии.

Таким образом, самым важным в работах Самойлова является привлечение к рассмотрению свойств ионов в растворах (гидратация, подвижность) современных представлений о структуре жидкости. Рентгеноструктурными исследованиями было показано, что концентрированные растворы электролитов, особенно при низких температурах, характеризуются структурами, близкими к структурам соответствующих кристаллогидратов, и координационные числа ионов соответствуют их координационным числам в кристаллогидратах.

Таким образом, с ростом концентрации происходит переход от структуры чистой воды к структуре кристаллогидрата. Самойлов считает, что в некоторой области концентраций, особенно при низких температурах, в растворах может существовать одновременно две структуры: структура воды и структура кристаллогидрата. Такие растворы были названы «квазиэвтектическими».

Однако, кажется еще преждевременным отказываться от сложившихся классических представлений о том, что ион в растворе окружен облаком из молекул растворителя, движущихся вместе с ним.

Определением чисел сольватации и выяснением структуры растворов не исчерпывается вопрос о сольватации. Следует не только установить, какое число молекул воды присоединяется к иону и какие изменения происходят в структуре растворителя, но и установить, каковы энергетические изменения при взаимодействии между ионом и молекулами растворителя.

Ранее было отмечено, что это один из центральных вопросов теории растворов. Чтобы произошло растворение соли, нужно преодолеть взаимодействие между ионами, т.е. преодолеть энергию кристаллической решетки. Энергия, выделяющаяся при растворении соли, равна разности между суммой энергии гидратации ионов и энергией кристаллической решетки:

$$U_{\text{раств}} = \sum U_{\text{гидр}} - U_{\text{кр}}. \quad (1.19)$$

Если величина разности этих энергий положительна, т.е. $\sum U_{\text{гидр}}$ превосходит энергию кристаллической решетки, то будет происходить растворение соли. Если величина $\sum U_{\text{гидр}}$ меньше величины энергии кристаллической решетки, то растворение не происходит.

Так как различие между энтальпией и энергией Гиббса для конденсированных систем невелико, то по теплоте растворения и энергии кристаллической решетки можно определить теплоту гидратации или сольватации ионов.

✓ Темы для самостоятельной работы студентов

1. Теоретические основы работ Д.И. Менделеева и его учеников в области гидратной теории растворов.
2. Теоретическое обоснование взглядов О.Я. Самойлова на структуру водных растворов электролитов и гидратацию ионов.
3. Теоретическое обоснование термодинамики ионных процессов в растворах по работам Г.А. Крестова.
4. Современные взгляды на гидратацию и растворение солей.

📖 Литература

1. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.

2. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. – Л., 1976. – 328 с.

3. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М., 1957. – 179 с.

4. Каблуков А.И. Современные теории растворов (Вант-Гоффа и Аррениуса) в связи с учениями о химическом равновесии. – М., 1981. – С. 86.

5. Бакеев М.И. Гидратация и физико-химические свойства растворов электролитов. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 242 с.

6. Бакеев М.И. Основы теории гидратации и растворения солей. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 134 с.

7. Шабикова Г.Х., Сыздыкова Л.И. Современное состояние теории сольватации и растворения. – Алматы, 2004. – 136 с.

ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

2.1. Статистическая физика и статистическая термодинамика

При изучении разнообразных физико-химических систем наряду с формальным термодинамическим методом применяется в настоящее время метод, основанный на принципах статистической физики, изучающей системы, построенные из большого числа частиц, – методом теории вероятностей.

Особенностью систем, построенных из очень большого числа частиц, т.е. систем с очень большим числом степеней свободы, является отсутствие возможности задать начальные условия, под которыми в классической механике понимаются значения координат и скоростей частиц в начальный момент времени. Действительно, для таких систем число начальных условий чрезвычайно велико, и их нельзя определить экспериментально. Однако, известно, что без знания начальных условий нельзя проинтегрировать уравнения движения частиц. Поэтому статистическая физика базируется на законах статистической механики, изучающей системы, начальные условия которых полностью не известны.

Статистическая термодинамика, изучающая системы, находящиеся в состоянии термодинамического равновесия, является частью статистической физики. Другой её частью является *статистическая кинетика*, изучающая скорости процессов во времени в системах, построенных из большого числа частиц, не находящихся в состоянии термодинамического равновесия.

Основным достоинством статистической термодинамики является то, что она позволяет статистически обосновать основные термодинамические величины: например, температуру, энтропию и др.

В классической термодинамике состояние системы описывается с помощью небольшого числа параметров, которые доступны непосредственному измерению. Обычно это такие параметры, как температура T , давление P и объем V . Термодинамическое состояние системы, характеризуемое значениями таких основных параметров, называют *макросостоянием*. Однако каждое вещество, т.е. система, состоит из отдельных молекул. Термодинамическое состояние отдельных молекул называется *микросостоянием*.

В условиях равновесия макроскопические параметры системы постоянны, но микроскопические параметры изменяются со временем. Это означает, что каждому макросостоянию соответствует несколько (на самом деле, бесконечно много) микросостояний.

Большое число различных микросостояний, отвечающее данному макросостоянию, называется *термодинамической вероятностью*. Она обозначается символом W . Величина термодинамической вероятности W представляет собой меру вероятности данного макросостояния: чем больше значение W , тем вероятнее пребывание системы в данном состоянии.

Термодинамическую вероятность макросостояния не следует смешивать с его математической вероятностью ω . Математическая вероятность всегда меньше единицы и равна отношению числа случаев, в которых реализуется данное состояние, к общему числу всех возможных случаев. Термодинамическая вероятность выражается целым положительным числом.

Микросостояния молекул можно описать методом классической механики. Для этого необходимо знать положение и скорости всех молекул (или импульсы движения).

В классической механике микросостояние обычно изображают точкой в $2l$ -мерном евклидовом пространстве. В нем строится $2l$ осей, на которых откладываются значения координат q_x, q_y, q_z и импульсов p_x, p_y, p_z . Это пространство называют *фазовым пространством*. Точка, которая изображает микросостояние в таком пространстве, называется *фазовой точкой*. С течением времени состояние системы будет изменяться, и фазовая точка будет описывать в фазовом пространстве линию, которая называется *фазовой траекторией*. Движение частиц происходит в действительности в обычном пространстве, а фазовое пространство применяется в классической механике для графического изображения микросостояния системы.

Для систем, изучаемых в статистической термодинамике, фазовое пространство имеет очень большое число измерений. Например, для одного моля одноатомного газа, состояние которого определяется $3N_A$ координатами и $3N_A$ импульсами (N_A – число Авогадро), фазовое пространство будет иметь $6N_A$, т.е. $\sim 36 \cdot 10^{23}$ измерений. Естественно, что для таких систем нельзя ни определить экспериментально положение фазовой точки (микросостояние) в данный момент времени, ни проинтегрировать дифференциальные уравнения механики. Это и вызывает необходимость применения особых методов статистической механики, которые заключаются в рассмотрении множества микросостояний, совместимых с заданными внешними условиями, и вычисления по этому множеству средних значений физических величин. Рассмотренное нами описание микросостояний методом классической механики является приближенным.

2.2. Микроканонические и канонические средние

Для описания макросостояния через множество микросостояний необходимо найти средние величины, вычисленные по множеству допустимых микросостояний. Это предполагает вероятностный характер описания микросостояний как случайных величин.

В зависимости от внешних условий, в которых находится изучаемая система, в статистической термодинамике применяется вычисление двух видов средних:

а) *микрoканонических средних*, вычисляемых при условии, что энергия системы постоянна (изолированная или замкнутая система). При этом все микросостояния являются равноправными, и следует допустить, что они являются равновероятными;

б) *канонических средних*, т.е. средних, вычисленных при условии, что температура системы постоянна (например, система находится в термостате).

При этом предполагается, что система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Существование абсолютно замкнутых систем или систем с абсолютно постоянной температурой является идеализацией, так как в действительности данные системы не существуют. Но идеализация вполне допустима, так как допустимо в механике применение понятия абсолютно твердого тела. Оба метода нахождения средних впервые введены Гиббсом. В своих работах системы, для которых вычисляются микрoканонические средние, он называл *микрoканоническим ансамблем* (изолированная система) и *каноническим ансамблем* (закрытая система). Оба этих ансамбля Гиббс называл *малыми каноническими ансамблями*. Системы, для которых вычисляются канонические средние, по Гиббсу назывались *большим каноническим ансамблем*.

Под *ансамблем* Гиббс понимал бесконечный набор идентичных систем, находящихся во всех возможных микросостояниях, соответствующих одному макросостоянию. Системы ансамбля являются мысленными копиями одна другой. Они составлены из частиц одинаковой природы и условия взаимодействия систем с окружающей средой одни и те же. Макроскопические параметры одинаковы для всех систем ансамбля. Системы ансамбля отличаются лишь по механическому состоянию в данный момент времени (по фазе). Каждая система ансамбля – это одно микросостояние.

В статистической теории доказывается, что для систем с большим числом частиц ($\sim 10^{23}$) все три типа ансамблей эквивалентны друг другу. Использование любого ансамбля приводит к одним и тем же термодинамическим свойствам, поэтому выбор того или иного ансамбля для описания термодинамической системы диктуется только удобством математической обработки функций распределения.

Среднее по ансамблю значение некоторой функции (параметра) $M(p, q)$ в момент времени t определяется по формуле:

$$\overline{M(t)} = \iint M(p, q) \rho(p, q, t) dpdq, \quad (2.1)$$

где $\rho(p, q, t)$ – плотность распределения вероятностей в фазовом пространстве. Её называют также *функцией распределения*. Математически она определяется по формуле:

$$\rho(p, q, t) = \frac{d\omega(p, q, t)}{dpdq}, \quad (2.2)$$

где $d\omega(p, q, t)$ – вероятность того, что механическое состояние системы в момент времени t характеризуется заданными значениями p и q (причем состояние определено с точностью до объема $dpdq$).

Смысл функции распределения состоит в том, что она определяет статистический вес каждого микросостояния (его долю) в макросостоянии.

Из этого определения следуют элементарные свойства функции распределения:

- 1) Нормировка

$$\iint \rho(p, q, t) dpdq = 1. \quad (2.3)$$

- 2) положительная определенность

$$\rho(p, q, t) \geq 0. \quad (2.4)$$

Существование функции распределения составляет суть *основного постулата статистической термодинамики*: макроскопическое состояние системы полностью задается некоторой функцией распределения, которая удовлетворяет условиям (2.3) и (2.4).

В качестве примера функции распределения мы рассмотрим такую функцию для системы с тепловым равновесием, которая характеризуется температурой T , т.е. для канонического ансамбля.

Её математический вид следующий:

$$\rho(p, q) = \text{const} \cdot \exp\left[-\frac{H(p, q)}{kT}\right], \quad (2.5)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; $H(p, q)$ – функция Гамильтона. Значение константы в (2.5) определяется условием нормировки.

Частным случаем канонического распределения (2.5) является *распределение Максвелла* по скоростям v , которое справедливо для газов:

$$\rho(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right], \quad (2.6)$$

где m – масса молекулы газа. Выражение $\rho(v)dv$ описывает вероятность того, что молекула имеет абсолютное значение скорости в интервале от v до $v + dv$. Она определяет долю молекул, т.е. $\frac{dN}{N}$,

скорости которых лежат в этом интервале. Графики функции $\rho(v)$ при различных значениях температуры и массы молекул приведены на рисунке 2.1.

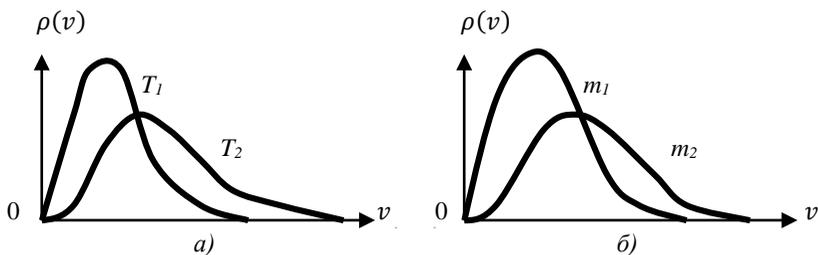


Рисунок 2.1. Функция распределения Максвелла по скоростям:

- а) при одной и той же массе и разных температурах;
- б) при разных массах и одной и той же температуре

Из рисунков видно, что кривые проходят через максимум, смещающийся при повышении температуры (или массы) в сторону больших скоростей. Максимум при этом понижается. Это означает, что, например, с повышением температуры увеличивается число молекул, двигающихся с повышенными скоростями и распределение становится более равномерным.

Распределение молекул по трехмерным скоростям существенно отличается от распределения по скорости одномерного движения. Здесь максимум лежит не при нулевой скорости, а при её определенном конечном значении $v_{max} = \alpha$, называемом *наиболее вероятной скоростью молекул*. Математически она определяется выражением:

$$v_{max} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2}, \quad (2.7)$$

а интеграл

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

– *средней скоростью молекул* при данной температуре T .

Закон Максвелла выражает долю молекул, векторы скоростей которых лежат в пределах v и $v + dv$, т.е. если отсчитывать их от начала координат, попадают в пределы шарового слоя радиусом v и толщиной dv .

2.3. Закон распределения молекул по энергиям (закон Больцмана)

Для вывода закона Больцмана представляют, что изучаемая газообразная система состоит из очень большого числа N молекул. Она обладает заданной полной (внутренней) энергией U и занимает постоянный объем V . Таким образом, с термодинамической точки зрения система изолирована ($U = \text{const}$, $V = \text{const}$).

В данной системе допускают, что все молекулы химически идентичны, но обладают различными энергиями. В простейшем

случае это будет энергия поступательного движения $\frac{mv^2}{2}$, где

v – скорость движения молекулы, m – её масса.

Распределение молекул по энергиям дается с указанием чисел молекул: N_1 – обладающих энергией E_1 ; N_2 – обладающих энергией E_2 ; N_3 – обладающих энергией E_3 и т.д.

Полная энергия рассматриваемой системы выразится суммой

$$U \equiv E_{\text{полн}} + N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + \dots = \sum_i N_i E_i = \text{const.} \quad (2.9)$$

Постоянно также и полное число молекул

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots = \sum_i N_i = \text{const.} \quad (2.10)$$

(однако отдельные числа N_i могут изменяться).

Для вычисления термодинамической вероятности состояния, т.е. числа способов его реализации, запишем сначала число способов распределения N молекул по i группам, т.е. энергетическим состояниям:

$$\frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_j! \dots}$$

В каждой i группе молекулы могут размещаться по g_i уровням. Следовательно, для N_i молекул число способов размещения по уровням будет равно $g_i^{N_i}$.

Полное число микросостояний, т.е. термодинамическая вероятность данного макросостояния, получается путем умножения найденного числа распределений по группам на числа распределений внутри групп:

$$W \equiv G = N! \frac{g_1^{N_1}}{N_1!} \cdot \frac{g_2^{N_2}}{N_2!} \cdot \dots \cdot \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} = N! \prod \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}. \quad (2.11)$$

Равновесному состоянию изолированной системы отвечает с термодинамической точки зрения максимум энтропии S , а со статистической – максимум термодинамической вероятности W . Связь между энтропией и термодинамической вероятностью дается формулой Больцмана:

$$S = k \ln W \quad \text{или} \quad \frac{S}{k} = \ln W. \quad (2.12)$$

Подставив в это уравнение W из уравнения, получим

$$\frac{S}{k} = \ln N! + \sum_i (N_i \ln g_i - \ln N_i!). \quad (2.13)$$

Числа N и N_i , как считается, всегда очень велики, поэтому к факториалам можно применить известную формулу Стирлинга, которая тем точнее, чем больше N :

$$\ln N! = N \ln N - N. \quad (2.14)$$

В квантовой статистике, если система имеет дискретные уровни энергии и описывается квантовомеханически, то вместо функции Гамильтона $H(p, q)$, которая использовалась ранее для вывода распределения по скоростям Максвелла, используют оператор Гамильтона H , а вместо функции распределения – оператор матрицы плотности ρ :

$$\rho = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{H}{kT} \right]. \quad (2.15)$$

Диагональные элементы матрицы плотности дают вероятность того, что система находится в i -ом энергетическом состоянии и имеет энергию E_i :

$$\rho_i = \text{const} \cdot \exp \left(\frac{E_i}{kT} \right). \quad (2.16)$$

Значение константы определяется условием нормировки:
 $\sum \rho_i = 1$:

$$\text{const} = \frac{1}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}. \quad (2.17)$$

Знаменатель этого выражения называют *суммой по состояниям*. Он имеет ключевое значение для статистической оценки термодинамических свойств системы. Из выражений (2.8) и (2.9) можно найти число частиц N_i , имеющих энергию E_i :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}, \quad (2.18)$$

где N – общее число частиц. Распределение частиц (2.10) по уровням энергии называют *распределением молекул по энергиям – законом Больцмана*, а числитель этого распределения – *больцмановским фактором* (или *множителем*). Иногда это распределение записывают в другом виде: если существует несколько уровней с одинаковой энергией E_i , то их объединяют в одну группу путем суммирования больцмановских множителей:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}, \quad (2.19)$$

где g_i – число уровней с энергией E_i или статистический вес (или степень вырождения).

N_i , входящее в выражения (2.18) и (2.19), называют *заселенностью* i -го энергетического уровня:

$$N_i = N_0 e^{-E_i/kT}, \quad (2.20)$$

где N_0 – заселенность нулевого энергетического уровня.

Некоторые энергетические уровни вырождены, т.е. несколько энергетических уровней обладает одной и той же энергией:

$$N_i = \frac{N_0}{g_0} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (2.21)$$

где g_0 и g_i – степень вырождения (статистический вес) нулевого и i -го энергетических уровней соответственно.

2.4. Теорема Лиувилля

Движение фазовых точек, соответствующих микросостоянию системы, подчиняется *теореме Лиувилля*, предложенной в 1938 г. Она утверждает, что *плотность фазовых точек при движении их по фазовому пространству остается постоянной*. Математически это выглядит так:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (2.22)$$

Движение фазовых точек аналогично движению несжимаемой жидкости. Уравнение (2.22) является записью так называемого *принципа сохранения плотности «фазовой жидкости»*.

Существует и другая формулировка теоремы Лиувилля: *всякий фазовый объем, занятый заданным числом фазовых точек, при своем движении в энергетическом слое соответственно изменению состояния систем ансамбля остается неизменным по величине*. Отсюда следует, что любой элемент объема фазового

пространства может с течением времени менять свои очертания, но не расширяться и не сжиматься. Данная формулировка теоремы Лиувилля называется *принципом сохранения фазового объема*.

Теорема Лиувилля справедлива как для равновесных, так и для неравновесных ансамблей.

Эргодная гипотеза. Согласно теореме Лиувилля все области фазового пространства, через которые может двигаться фазовая точка, изображающая развивающуюся систему, характеризуются одинаковой плотностью. Это положение следует дополнить для формулировки основных принципов статистической механики *эргодной гипотезой*. Она была предложена Больцманом и Максвеллом. Суть гипотезы заключается в следующем: фазовая точка изолированной системы, для которой v , N , U постоянны, перед возвращением в исходное положение проходит все достижимые, т.е. совместимые с заданными условиями точки фазового пространства.

Иными словами, через достаточно длительное время механическая система вернется в исходное состояние, пройдя все достижимые состояния, причем достижимость в данном случае ограничена соблюдением закона сохранения энергии:

$$U \text{ (или } E) = H(q, p) = \text{const.} \quad (2.23)$$

Эргодная гипотеза, которую Максвелл называл «принципом непрерывности пути», недоказуема, поэтому и называется гипотезой. Тем более, что в реальности существуют такие динамические системы, изображающие точки которых никогда не проникают в достижимые области их фазового пространства. Такие системы называют *неэргодными*. Примером неэргодной системы может служить планетная система, в которой планеты будут, вероятно, всегда оставаться в плоскости эклиптики, хотя орбиты, расположенные, скажем, в перпендикулярной плоскости, энергетически вполне «достижимы». Таким образом, эргодная гипотеза налагает известные ограничения на системы, подвергающиеся изучению с точки зрения статистической механики: такие системы должны быть эргодными.

Эргодная гипотеза совместно с теоремой Лиувилля приводит к основным положениям (принципам) статистической механики. Их иногда называют постулатами. Остановимся на них.

1. *Принцип равной вероятности*: для изолированной системы все достижимые области фазового пространства имеют равные априорные вероятности.

2. *Теорема о средних значениях*: среднее по времени (достаточно длительному) значение физически наблюдаемой величины $F(q, p)$ для системы равно среднему значению этой величины по ансамблям.

Первое из этих утверждений вытекает из того, что фазовая точка, движущаяся в согласии с теоремой Лиувилля в среде с постоянной плотностью ρ , в конце концов в согласии с эргодной гипотезой проходит каждую точку в достижимых областях фазового пространства. Иначе говоря, для ансамбля, представляющего изолированную термодинамическую систему, т.е. ансамбля микроканонического, фазовые точки распределены равномерно по достижимому фазовому пространству.

Исходя из постулата (принципа) равной вероятности, можно оценивать вероятности сложных событий. Справедливость принципа равной вероятности подтверждается совпадением теоретических результатов, полученных с его использованием, и результатов опыта.

Второй принцип следует из того, что каждая система ансамбля будет в течение достаточно долгого времени приходить в соответствии с эргодной гипотезой в состояние каждого другого ансамбля. Поэтому усреднение по времени для отдельно взятой системы приводит к тому же результату, что и мыслимое мгновенное усреднение по всему ансамблю системы. Именно теорема о средних значениях позволяет установить точные связи между термодинамическими переменными (свойствами системы) и механическими микроскопическими характеристиками.

Так, каждое термодинамическое свойство Θ , например, давление, энергия или энтропия, определяется как среднее по времени некоторой динамической переменной $\Theta(p, q)$. Например, давление газа соответствует средней скорости переноса количества движения на единицу поверхности сосуда.

Среднее по времени динамической переменной задается движением

$$\bar{\Theta}(q, p) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \Theta[q(t), p(t)] dt, \quad (2.24)$$

где τ – некоторое время, «достаточно долгое», чтобы сделать возможным имеющим физическое значение измерение рассматриваемого термодинамического свойства. Среднее по ансамблю определяется другим соотношением:

$$\Theta = \int \dots \int \Theta(q, p) \rho(q, p, t) dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \quad (2.25)$$

и представляет собой среднее значение Θ среди всех систем ансамбля в некоторый момент времени. Пользуясь введенными обозначениями, можно записать теорему о средних значениях так:

$$\bar{\Theta}(q, p) = |\Theta(q, p)|. \quad (2.26)$$

При этом следует понять, что равенство (2.25) является основным для связи механического описания системы с термодинамическим и имеет смысл только для эргодичных систем.

Эргодичная гипотеза позволяет заменить (приравнять) среднее по времени средним по фазовому пространству, т.е. заменить вычисление средних значений по времени для одной системы средним по многим системам в один и тот же момент времени.

Системы, для которых средние по времени и фазовые средние совпадают, называются *эргодичными*. Следует отметить, что эргодичность системы – необходимое условие того, чтобы для неё выполнялся принцип равной вероятности. Но эргодичность физических систем в общем случае можно лишь постулировать.

2.5. Статистический характер второго закона термодинамики

Макроскопические процессы, происходящие в природе, имеют направленный характер. Например, процесс выравнивания температур или расширение газа в пустоту. Обобщением таких макроскопических процессов является второе начало термодинамики. Согласно второму закону термодинамики, в адиабатически изолированной системе возможны лишь такие процессы, при которых энтропия системы возрастает или остается постоянной.

Статистический смысл второго закона термодинамики состоит согласно Больцману в том, что изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности. Максимальная вероятность состояния системы должна также характеризовать её устойчивое равновесие. Отсюда вытекает, что между термодинамической вероятностью состояния системы W и её энтропией S должна существовать функциональная зависимость вида $S = f(W)$.

Чтобы найти зависимость между S и W , исходят из следующих соображений. Рассматривают два участка системы, находящиеся в равновесии. Для первого участка $S_1 = f(W_1)$ и для второго участка $S_2 = f(W_2)$. Для всей системы $S = S_1 + S_2 = f(W)$, где S и W – энтропия и термодинамическая вероятность всей системы в целом. Но вероятность сочетания двух независимых событий равна произведению вероятностей каждого из них в отдельности, т.е. $W = W_1 \cdot W_2$, и поэтому

$$S = f(W) = f(W_1 \cdot W_2). \quad (2.27)$$

В сочетании с предыдущим можно записать:

$$f(W_1 \cdot W_2) = f(W_1) + f(W_2). \quad (2.28)$$

Для решения функционального уравнения (2.28) возьмем его частную производную один раз по W_1 , а другой – по W_2 :

$$W_2 f'(W_1 \cdot W_2) = f'(W_1) \quad (2.29)$$

и

$$W_1 f'(W_1 \cdot W_2) = f'(W_2). \quad (2.30)$$

Разделим далее уравнение (2.29) на уравнение (2.30):

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{f'(W_1)}{f'(W_2)}. \quad (2.31)$$

Откуда:

$$W_2 f'(W_2) = W_1 f'(W_1) = \text{const}, \quad (2.32)$$

или

$$f'(W) dW = \text{const} \cdot \frac{dW}{W}. \quad (2.33)$$

Интегрируя (2.33), получаем:

$$S = f(W) = \text{const} \cdot \ln W + C, \quad (2.34)$$

где C – константа интегрирования. Поскольку $S = S_1 + S_2$ и $W = W_1 \cdot W_2$, то, очевидно, $C = 0$ и

$$S = \text{const} \cdot \ln W. \quad (2.35)$$

Константа в уравнении (2.35) – универсальная, так как при выводе уравнения не было ограничений, связанных с индивидуальными свойствами вещества. Действительно, можно различные вещества приводить в равновесие друг с другом (в том числе и с идеальным газом), а уравнение (2.35) остается справедливым. В связи с этим константу можно определить для любого частного случая, и она будет справедлива для всех систем. Проще всего это сделать для идеального газа, так как только для него можно теоретически рассчитать энтропию. В результате получим:

$$\text{const} = k = \frac{R}{N}, \quad (2.36)$$

где R – универсальная газовая постоянная; N – число Авогадро; k – константа Больцмана.

Универсальное уравнение (2.35) тогда принимает вид:

$$S = k \ln W. \quad (2.37)$$

Из приведенных рассуждений вытекает, что второй закон термодинамики, указывающий направление процессов в природе, имеет статистический характер. Он указывает на то, что наиболее вероятными (но не обязательными) являются процессы, идущие с увеличением вероятности или, что то же самое, с возрастанием энтропии.

Таким образом, в обычных термодинамических системах второй закон термодинамик, несмотря на его статистическую сущность, может применяться совершенно безоговорочно. Принципиально важно лишь то, что этот закон имеет свои ограничения как для малых, так и для бесконечно больших систем, и поэтому всякая его экстраполяция является неправильной. Например, нельзя применять второй закон термодинамики ко всей Вселенной в целом, как это сделал Клаузиус. По Клаузиусу, внутренняя энергия Вселенной постоянна, а энтропия стремится к максимуму. Отсюда можно сделать вывод, что энергетические различия в различных участках Вселенной постоянно уменьшаются, и она стремится к равновесному состоянию, при котором невозможны никакие жизненные процессы, т.е. неминуемо движется к «тепловой смерти».

Работы Больцмана доказывают необоснованность взглядов Клаузиуса. Из них вытекает, что во Вселенной возможны и даже обязательно происходят (хотя и маловероятные) процессы, которые противоречат второму закону термодинамики и ведут к возникновению энергетических разностей, т.е. к уменьшению энтропии. Это имеет весьма важное принципиальное значение. Однако для систем, которые обычно изучают в термодинамике, можно полностью использовать второй закон термодинамики, и множество следствий, вытекающих из него.

2.6. Подсчет микросостояний по Больцману

В системах, состоящих из большого числа молекул, например одного моля какого-либо химически чистого газа, для описания механического состояния проще применять фазовое μ -пространство $2f$ измерений, если f – число степеней свободы молекулы. Точка в таком пространстве будет точно определять координаты $(q_1 \dots q_f)$ и импульсы $(p_1 \dots p_f)$ данной единственной молекулы. Число измерений в γ -пространстве, применяемом для описания состояния всей системы в целом, будет в N раз большим, т.е. равно $2Nf$, если N – число молекул в системе. Если между молекулами системы отсутствуют (значительные) силы взаимодействия, то γ -пространство системы можно представить совокупностью индивидуальных μ -пространств. Местонахождение точки в γ -пространстве системы описывает положение изображающей точки каждой молекулы в её собственном μ -пространстве и определяет состояние (микросостояние) всей системы в целом. Как уже говорилось ранее, с классических позиций данному равновесному макросостоянию будет соответствовать бесконечно большое число микросостояний, так как молекулы все время движутся и сталкиваются, обмениваясь импульсами.

При рассмотрении молекул идеального газа пользуются статистикой Больцмана, согласно которой:

- 1) все размещения молекул в фазовом пространстве равновероятны;
- 2) данное распределение молекул по фазовым ячейкам образует данное макросостояние;
- 3) перемещение молекул внутри ячейки не образует нового микросостояния;
- 4) перестановка двух молекул в двух ячейках соответствует новому микросостоянию.

В классической статистике Больцмана макросостояние системы, например, любого идеального газа характеризуется числом фазовых точек в различных ячейках фазового пространства. Для характеристики микросостояний в этой статистике необходимо указать также, фазовые точки каких именно молекул находятся в тех или иных ячейках.

Таким образом, число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, можно подсчитать, найдя число способов размещения фигуративных точек по ячейкам. Пример расчета микросостояний по Больцману рассмотрим в дальнейшем.

2.7. Пример расчета числа микросостояний системы

Поясним определение числа микросостояний на примере простой системы из трех одинаковых молекул a, b, c . Они находятся в сосуде, который мы мысленно раздели на три равные по объему ячейки. Каждая из трех молекул может в любой момент находиться в одной из трех ячеек, так как движение молекул хаотично и все размещения равновероятны.

Определим термодинамическую вероятность распределения молекул по ячейкам, т.е. число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию. Если все молекулы расположены в одной ячейке, то термодинамическая вероятность равна единице ($W = 1$), так как все перестановки внутри ячейки не учитываются. Таких макросостояний может быть три, т.е. одновременно три молекулы могут быть либо в первой, либо во второй, либо в третьей ячейке:

Номер ячейки	1	2	3
Одно микросостояние, соответствующее данному макросостоянию	$a b c$	-	-

Когда в одной ячейке находятся две молекулы, а в другой – одна и в третьей нет молекул, то $W = 3$, так как между ячейками 1, 2, 3 можно сделать три перестановки молекул a, b, c :

Номер ячейки	1	2	3
Три микросостояния, соответствующие данному макросостоянию	$a b$	c	-
	$a c$	b	-
	$b c$	a	-

При этом имеется шесть макросостояний: каждому макросостоянию соответствуют три микросостояния. При равномерном распределении молекул – по одной в каждой ячейке – вероятность $W = 6$, так как может быть шесть разных размещений молекул a , b , c между ячейками 1, 2, 3, т.е. шесть микросостояний:

Номер ячейки	1	2	3
Шесть микросостояний, соответствующих данному макросостоянию	a	b	c
	a	c	b
	b	c	a
	b	a	c
	c	b	a
	c	a	b

При этом имеется одно макросостояние, которому соответствуют шесть микросостояний. Вероятность равномерного распределения молекул наибольшая.

Таким образом, для определения термодинамической вероятности следует общее число всех перестановок $1 \cdot 2 \cdot 3 = 3!$ разделить на число перестановок в каждой ячейке:

$$W = \frac{3!}{3!0!0!} = 1; \quad W = \frac{3!}{2!1!0!} = 3; \quad W_3 = \frac{3!}{1!1!1!} = 6; \quad (2.38)$$

(факториал нуля равен единице).

В общем случае термодинамическая вероятность равна

$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_n!}, \quad (2.39)$$

где n – общее число молекул; N_1, N_2, \dots, N_n – число молекул в ячейках 1, 2, ..., n .

При равномерном распределении N частиц по n ячейкам наибольшая термодинамическая вероятность W_m равна

$$W_m = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{n}\right)!\right]^n}. \quad (2.40)$$

При $N = 15$ и $n = 3$ $W_m = 7,6 \cdot 10^5$; при $N = 20$ и $n = 4$ $W_m = 1,173 \cdot 10^{10}$. С увеличением числа молекул термодинамическая вероятность равномерного распределения растет чрезвычайно быстро, поэтому обычный газ, в одном моле которого заключено $6,022 \cdot 10^{23}$ частиц, равномерно заполняет предоставленный ему объем. Газ находится в равновесном состоянии.

2.8. Сумма по состояниям системы

Рассматривая состояние системы в целом, как функцию состояния составляющих её частиц (молекул), необходимо различать два случая. В первом свойства системы зависят, как полагают, от того, какие именно отдельные частицы обладают теми или иными характеристиками, т.е. в этом случае частицы считаются различимыми одна от другой. Во втором случае свойства системы зависят только от числа частиц, распределенных в группы по признаку обладания упомянутыми характеристиками. Сами же частицы в этом случае неразличимы.

Если система состоит из одинаковых частиц (первый случай), каждая из которых обладает одинаковым рядом энергетических состояний, то такая система называется *системой Максвелла-Больцмана*.

Если обозначить состояния N индивидуальных частиц индексами i_1, i_2, \dots, i_N , то при отсутствии взаимодействия между ними энергия системы выразится соотношением

$$E_{i_1, i_2, \dots, i_N} = \varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_s} + \dots + \varepsilon_{i_N}. \quad (2.41)$$

При этом каждое заданное значение индексов $i_1, i_2, \dots, i_s, \dots, i_N$ соответствовало бы отдельному состоянию системы в целом. Сумма по состояниям системы в этом случае запишется в виде

$$Z = \sum e^{-\frac{(\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N})}{kT}}, \quad (2.42)$$

где суммирование производится по всем возможным значениям $\varepsilon_{i_1 i_2 \dots i_N}$.

Выражение для F можно упростить, разложив на произведение множителей вида $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$, так как набор энергетических состояний для всех молекул одинаков. Таким образом,

$$Z = \left(\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^N = Q_{\text{мол}}^N, \quad (2.43)$$

где ε_i – энергетические состояния единственной молекулы; $Q_{\text{мол}}$ – молекулярная сумма по состояниям.

Таким образом, *сумма по состояниям*, иногда её называют *статистической суммой* или *статистическим интегралом*, – это нормирующий множитель функции распределения канонического ансамбля.

При суммировании в уравнении (2.43) каждое допустимое i -е микросостояние считается отдельно. Однако эти допустимые i -е состояния, по которым проводится суммирование в (2.43), зависят от статистики, которой подчиняются частицы системы. Множества допустимых состояний в статистике Бозе-Эйнштейна или статистике Ферми-Дирака будут более узкими, чем в полной квантовой статистике Больцмана. Поэтому вполне естественно, что при вычислении $Q_{\text{мол}}$ во всех трех статистиках получаются существенно разные результаты. Если уровни энергии вырождены, то при суммировании в (2.43) появятся одинаковые слагаемые, причем, если уровень энергии E_i вырожден g_i -кратно, появятся g_i одинаковых слагаемых вида $\exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$. Поэтому выражение (2.43) можно записать в виде

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (2.44)$$

в котором суммирование производится не по микросостояниям i , а по уровням энергии E_i .

Иногда сумму по состояниям для системы, состоящей из одинаковых частиц, определяют через интеграл по пространству координат и импульсов (отсюда и название этого интеграла – «статистический интеграл»). Если известна функция Гамильтона системы $H(p, q)$, то сумму по состояниям определяют следующим образом:

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left[-\frac{H(p, q)}{kT}\right] dpdq, \quad (2.45)$$

где интеграл берется по координатам и импульсам всех N частиц. Здесь $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка. Множитель перед интегралом учитывает неразличимость частиц и квантовый принцип неопределенности. Интеграл (2.45) имеет $6N$ и размерность (координата-импульс) 3N . Сама статистическая сумма безразмерна.

Главное свойство суммы по состояниям заключается в том, что *она содержит в себе всю термодинамическую информацию о системе*. Если каким-либо образом (аналитически или численно) удалось вычислить сумму по состояниям системы, то можно рассчитать все термодинамические функции и найти уравнение состояния этой системы. Таким образом, основная задача статистической термодинамики сводится к расчету сумм по состояниям термодинамических систем.

Остановимся вкратце на свойствах суммы по состояниям.

1. Сумма по состояниям – безразмерная величина. Она зависит от температуры, объема и числа частиц: $Z = Z(T, V, N)$. От температуры она зависит явным образом, а от объема и числа частиц зависят уровни энергии: $E_i = E_i(V, N)$. Кроме того, сумма по состояниям зависит от молекулярной массы вещества и характера движения молекул (момента инерции молекул, частоты собственных колебаний атомов в молекуле и др.).

2. Сумма по состояниям – не абсолютная величина: она определена с точностью до постоянного множителя, который зависит от выбора точки отсчета энергии. Если сдвинуть точку отсчета, т.е.

изменить все уровни энергии на одну и ту же величину: $E_i \rightarrow E_i + \varepsilon$, то все бoльцмановские множители увеличатся (или уменьшатся) в одно и то же число раз, и во столько же раз изменится сумма по состояниям:

$$Z \rightarrow Z \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (2.46)$$

Обычно за точку отсчета принимают энергию системы при абсолютном нуле, U_0 .

3. При $T \rightarrow 0$ все бoльцмановские множители стремятся к нулю за исключением того, который соответствует нижнему уровню энергии, поэтому сумма по состояниям стремится к статистическому весу этого уровня:

$$\lim_{T \rightarrow 0} Z(T) = g_0. \quad (2.47)$$

При низких температурах вклад в сумму по состояниям вносят только уровни с небольшой энергией ($E \sim kT$).

4. При $T \rightarrow \infty$ все экспоненты, входящие в уравнение (2.41), стремятся к 1, поэтому сумма по состояниям стремится к сумме статистических весов всех уровней:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} Z(T) = \sum_i g_i, \quad (2.48)$$

которая может быть конечной или бесконечной в зависимости от числа уровней энергии. Пример системы с конечным пределом суммы по состояниям – ядерные спины в кристаллах LiF , находящиеся во внешнем магнитном поле.

5. Сумма по состояниям – монотонно возрастающая функция температуры. Это следует из того, что производная $\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{V,N}$, рассчитанная из уравнения (2.43), положительна при любых температурах.

6. Если систему можно разбить на две независимые друг от друга подсистемы так, что каждый уровень энергии можно представить в виде суммы: $E_i = E_{i1} + E_{i2}$, то сумма по состояниям разбивается на сомножители (т.е. факторизуется): $Z = Z_1 \cdot Z_2$, где функции Z_1 и Z_2 определены выражением (2.43), но суммирование в нем распространяется только на уровни энергии данной подсистемы. Это свойство называется *мультипликативностью*, т.е. возможность представления суммы по состояниям в виде произведений, если система состоит из независимых частей.

7. Главное свойство суммы по состояниям – её связь с термодинамическими функциями.

Сумма по состояниям играет большую роль в статистической термодинамике, так как она связывает между собой микроскопические свойства отдельных молекул, т.е. дискретные уровни энергий, моменты инерции, дипольные моменты и т.п. с макроскопическими свойствами вещества, т.е. с внутренней энергией, энтропией, теплоемкостями и т.п.

Рассмотрим пример, показывающий, как следует пользоваться формулами (2.43) и (2.44). Пусть уровень с энергией E_0 вырожден однократно, уровень E_1 – трехкратно, уровень E_2 – пятикратно и т.д. (в данном примере приводятся в отличие от реального случая малые значения статистических весов). При применении формулы (2.43) будем иметь

$$Z = \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + \left[\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \right] + \\ + \left[\exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \right] + \\ \dots$$

Такие же результаты получатся и с помощью формулы (2.44):

$$Z = \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + 3 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + 5 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots$$

Сумма по состояниям частицы. Вычисление Z в общем случае оказывается делом весьма сложным. Простое выражение для Z получается для сравнительно несложных систем, например, осцилляторов или идеального газа при очень низких температурах и не очень высоких плотностях. Тогда сумму по состояниям Z можно выразить через так называемую *сумму по состояниям частицы*.

Для локализованных частиц сумма по состояниям вычисляется по формуле

$$Z_{\text{лок}} = \left[\sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \right], \quad (2.49)$$

где j – индекс квантового состояния отдельной частицы, а ε – её энергия. Суммирование в (2.49) проводится по всем состояниям частицы.

Аналогичным образом вычисляется сумма по состояниям для идеального газа, если исключить область малых объемов и очень низких температур. Отметим, что идеальный газ не является локализованной системой, и потому следовало бы учитывать для его частиц требования симметрии, снижающие число допустимых микросостояний, по которым проводится суммирование при вычислении суммы по состояниям. Однако для разреженного газа и не очень низких температур эти требования симметрии можно учесть приближенно, допустив, что состояния, получаемые перестановкой частиц, не будут различимыми. Из-за этого результат суммирования по сравнению с (2.49) будет в $N!$ раз меньше. Вместо (2.49) получим

$$Z_{\text{газ}} = \frac{\left[\sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{kT}\right) \right]^N}{N!}. \quad (2.50)$$

Для достаточно разреженного газа можно сказать, что каждая из молекул занимает один из уровней ε_k . Из $N!$ микросостояний, которые могли реализоваться при различимости частиц, в

действительности реализуется только одно симметричное (молекулы-бозоны) или одно антисимметричное (молекулы-фермионы). Это и приводит независимо от вида статистики частиц к появлению множителя $N!$ в знаменателе. Применяемый способ учета требований симметрии является приближенным, и при изучении поведения идеального Ферми-газа или Бозе-газа (для малых объемов и низких температур) следует применять более точную методику учета требований симметрии.

2.9. Виды статистических сумм по состоянию

2.9.1. Поступательная сумма по состоянию

Статсумма играет исключительно роль в термодинамике, поскольку расчет разнообразных термодинамических величин начинается с вычисления статсуммы.

Известно, что полная энергия молекулы может быть распределена между отдельными её видами: поступательной, вращательной, колебательной и электронной. Все эти виды энергии в общем случае дискретны.

Расстояния между электронными уровнями энергии составляют 1-5 эВ ($10\ 000$ - $50\ 000\ \text{см}^{-1}$), между колебательными – $0,1$ - $0,4$ эВ (1000 - $4000\ \text{см}^{-1}$), между вращательными – 10 - $100\ \text{см}^{-1}$ ($1\ \text{см}^{-1}$ / молекула = $11,972$ Дж/моль). Квантование поступательных степеней свободы зависит от объема системы, и для объемов около $1\ \text{см}^3$ расстояния между уровнями настолько малы, что распределение уровней можно считать непрерывным. Если объем мал (наночастицы), то расстояния между уровнями энергии поступательного движения могут быть сопоставимы с вращательными и колебательными квантами энергии.

Для многих целей достаточно хорошим приближением является предположение о независимости отдельных видов энергии молекулы. В этом случае полная энергия i -го уровня представляет собой сумму отдельных видов энергии, а статистическая сумма представляет собой произведение статсумм, соответствующих отдельным типам движения:

$$E_i = E_{i_{пост}} + E_{i_{вр}} + E_{i_{кол}} + E_{i_{эл}}, \quad (2.51)$$

$$Q = Q_{пост} Q_{вр} Q_{кол} Q_{эл} Q_{яд.сн}. \quad (2.52)$$

В последнее выражение добавлена статсумма $Q_{яд.сн}$, связанная с ядерным спиновым вырождением системы.

Если за начало отсчета выбрать значение, соответствующее низшему энергетическому состоянию, то статсумма отдельного вида движения будет характеризовать число уровней энергии, заселенных при данной температуре. Полная статсумма будет характеризовать полное число уровней энергии, заселенных при данной температуре.

Рассмотрим выражения для статсумм отдельных видов энергии.

Поступательная статсумма. При вычислении суммы по состояниям поступательного движения идеального газа молекула рассматривается как частица, обладающая только массой и способностью перемещаться в пространстве.

Энергия ничем не ограниченного поступательного движения, вообще говоря, не квантуется, т.е. может изменяться непрерывно. Этим данный вид движения отличается от других, имеющих периодический характер, – колебание, вращение и др. Поэтому $Q_{пост}$ следует вычислять путем интегрирования, но не суммирования. Однако можно показать, что поступательное движение, ограниченное по своей протяженности, приобретает как бы свойства периодического, и его энергия может принимать только определенные дискретные значения. Рассмотрим простейшую квантовомеханическую задачу – частицу в потенциальном ящике или, как говорят, просто частицу в ящике.

Представим частицу, например молекулу газа, движущуюся в прямоугольном ящике с размерами l_x , l_y и l_z . Следует отметить, что свойства такой системы как частица – ящик таковы, что потенциальная энергия частицы $E_{пот}(x, y, z)$ внутри ящика постоянна и может быть принята равной нулю. На границах же ящика потенциальная энергия частицы, как считается, возрастает до бесконечности, что означает фактическую невозможность выхода частицы за пределы ящика.

В квантовой механике постулативно принимается, что состояние микросистемы (электрона, атома, молекулы) должно описываться волновым уравнением Шредингера:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 \cdot m} \nabla^2 \psi + (E - E_{nom})\psi = 0, \quad (2.53)$$

где ψ – так называемая волновая функция, квадрат которой выражает плотность вероятности нахождения частицы в данной точке пространства; ∇^2 означает сумму вторых частных производных ψ по координатам x , y , z , т.е.

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2};$$

m – масса частицы; E и E_{nom} – соответственно полная и потенциальная энергии. Согласно сформулированному условию задачи о частице в ящике $E_{nom} = 0$.

Если частица совершает лишь одномерное движение (применяя образное выражение, в этом случае иногда говорят о «бусине на проволоке») вдоль координаты x от 0 до l_x , то в этом случае выражение (2.53) превращается в следующее:

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \psi_x}{dx^2} + E_x \psi_x = 0. \quad (2.54)$$

Решение этого уравнения позволяет выразить энергию:

$$E_x = \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot l_x^2} \cdot n_x^2, \quad (2.55)$$

где n_x – квантовое число, определяющее «дозволенные» значения энергии частицы, движущейся параллельно оси x . Согласно

уравнению (2.55) E_x может принимать только значения, кратные $\frac{h^2}{8\pi \cdot l_x^2}$, и одномерное поступательное движение оказывается квантованным.

Именно таким путем получают дискретные уровни энергии и в более сложных системах – электрон, взаимодействующий с положительно заряженным ядром, колебательные движения атомов в молекуле и вращение молекулы. Как известно, дискретность уровней энергии в атоме и молекуле проявляется в характере спектров испускания, поглощения, комбинационного рассеяния и др. Детальное изучение спектров и дает информацию об уровнях энергии.

Возвращаясь к поступательному движению, укажем, что вполне аналогичные решения получаются и для движений вдоль координат y и z , а суммируя, можно записать и полную энергию частицы в трехмерном ящике. Мы этого, однако, делать не будем, а используем соотношение (2.55) непосредственно для вычисления суммы по состояниям одномерного поступательного движения:

$$Q_{ном(x)} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8m \cdot l_x^2 kT} n^2}. \quad (2.56)$$

Вычисление этой суммы упрощается в связи с тем, что для газов множитель $\frac{h^2}{8m \cdot l_x^2 kT}$ очень мал – уровни энергии расположены очень близко – и поэтому с достаточным приближением суммирование можно заменить интегрированием по n , считая, что оно изменяется не от единицы, а от нуля:

$$Q_{ном(x)} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8m \cdot l_x^2 kT} x^2} dx = \frac{(8m \cdot kT)^{1/2}}{h} l_x \int_0^{\infty} e^{-\rho^2} d\rho, \quad (2.57)$$

где введена подстановка $\rho^2 \frac{h^2}{8m \cdot l_x^2 kT}$. Интеграл (2.57), как известно, равен $\frac{\pi^{1/2}}{2}$. Поэтому получается выражение для суммы по состояниям одномерного поступательного движения:

$$Q_{nocm(x)} = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{1/2}}{h} l_x. \quad (2.58)$$

Совершенно аналогичные результаты получаются при вычислении сумм по состояниям движения, параллельного двум другим координатам. Поскольку движения вдоль всех трех координат независимы, полная сумма по состояниям поступательного движения частицы в потенциальном ящике выразится произведением

$$Q_{nocm} = Q_{nocm(x)} \cdot Q_{nocm(y)} \cdot Q_{nocm(z)} = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}}{h^3} l_x l_y l_z$$

или

$$Q_{nocm} = \left(\frac{2\pi \cdot m \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi \cdot M \cdot kT}{h^2 N_A} \right)^{3/2} V, \quad (2.59)$$

где V – объем ящика, в котором находятся молекулы; m – масса молекулы; M – молекулярная масса; N_A – число Авогадро; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана. Подставив в уравнение (2.59) численные значения констант, имеем

$$Q_{nocm} = 5,943 \cdot 10^{30} (MT)^{3/2} V, \quad (2.60)$$

где M – в кг/моль, V – в м³, или

$$Q_{nocm} = 5,943 \cdot 10^{27} (MT)^{3/2} V, \quad (2.61)$$

где M – в кг/моль, V – в л.

Например, для атома водорода при $T = 298,15 \text{ К}$ и $V = 10^{-6} \text{ м}^3$:
 $Q_{\text{пост}} = 9,675 \cdot 10^{23}$.

В дальнейшем нас могут интересовать величины, отнесенные к одному молю идеального газа, находящемуся в стандартном состоянии при $P = 1 \text{ бар}$. В этом случае нужно в выражение (2.61) подставить для V его значение в м^3 при температуре T :

$$V = \frac{RT}{P} = 8,315 \cdot 10^{-5} T.$$

Тогда выражение (2.61) для статсуммы одной частицы приобретает вид

$$Q_{\text{пост}} = 4,941 \cdot 10^{26} M^{3/2} T^{5/2}, \quad (2.62)$$

Ниже приводятся в качестве примера значения поступательных статсумм для атома кислорода:

$T, \text{ К} \dots\dots\dots$	298,15	500	1000	1500
$Q \cdot 10^{-30} \dots\dots\dots$	1,53	5,59	31,6	87,1

Следует отметить, что если $P \neq 1 \text{ атм}$, то

$$Q_{\text{пост}} = (4,941 \cdot 10^{26} M^{3/2} T^{5/2}) / P,$$

2.9.2. Вращательная статсумма

Согласно квантовомеханическим расчетам вращательная энергия двухатомной молекулы с неизменным расстоянием между ядрами r_e (жесткий ротатор) выражается соотношением

$$E_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi \cdot I} J(J + 1), \quad (2.63)$$

где I – момент инерции молекулы, который часто задается в единицах $10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$:

$$I = r_e^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2};$$

где I – вращательное квантовое число, принимающее целочисленные значения $0, 1, 2, \dots$. Каждому уровню энергии вращения (значению I) соответствует вырожденность (статвес) каждого уровня, равная $(2I + 1)$. Напомним, что молекула называется *жесткой*, если её моменты инерции не зависят от её энергетического состояния. В большинстве случаев предположение о жестких молекулах оказывается оправданным. Для жестких линейных молекул вращательная статсумма (высокие температуры) имеет вид

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I \cdot kT}{\sigma \cdot h^2}, \quad (2.64)$$

где σ – число симметрии, равное числу различных положений молекулы (не поворотов!), в которых молекула совпадает сама с собой и в которые она может попасть только путем вращения её как целого (отражения, зеркальные повороты и инверсия не рассматриваются).

Введение числа σ связано с эффектами взаимодействия ядерных спинов и вращения из-за тождественности ядер, так как существуют молекулы как с одинаковыми, так и разными ядрами. Первые образуют так называемые *орто*- и *пара*-состояния. Реально это приводит к тому, что число вращательных состояний у молекул с тождественными ядрами в σ раз меньше, чем у аналогичной молекулы с различными ядрами. Для симметричных линейных молекул $\sigma = 2$, например, для H_2 , N_2 , O_2 , HCCH , а для линейных несимметричных молекул σ равно единице, например, для HCl , HD , HCCD .

Подставляя в (2.64) численные значения констант, находим

$$Q_{\text{вр}} = (2,4828 \cdot 10^{-2} \cdot IT) / \sigma, \quad (2.65)$$

где I – момент инерции в единицах 10^{-47} кг·м².

Ниже приведены параметры молекул H_2 и O_2 :

	H_2	O_2
Равновесное межъядерное расстояние r_e , нм.....	0,0741	0,1207
Момент инерции I , 10^{-47} кг·м ²	0,46	19,35

и вращательные статсуммы при разных температурах:

T , К.....	298,15	1000	2000
$Q_{вр}$ для H_2	1,70	5,71	11,42
$Q_{вр}$ для O_2	71,6	240,2	480,4

Для жестких нелинейных молекул (высокие температуры)

$$Q_{вр} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}, \quad (2.66)$$

где I_1, I_2, I_3 – главные моменты инерции молекул. Подставляя численные значения констант, находим

$$Q_{вр} = (6,9342 \cdot 10^{-3} E^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}) / \sigma, \quad (2.67)$$

где величины I_i – в единицах 10^{-47} кг·м². В качестве примера приведем вращательные статсуммы CH_4 и CCl_4 , для которых моменты инерции в указанных выше единицах равны 5,336 и 490,175 соответственно. Число симметрии для этих молекул $\sigma = 12$:

T , К.....	298,15	1000	2000
$Q_{вр}$ для CH_4	36,7	225,3	637,10
$Q_{вр}$ для CCl_4	32284	198310	560900

В случае произвольной молекулы число σ можно легко найти, если известна группа симметрии молекулы. Например, CH_4 имеет группу симметрии T_d . В этой группе операции симметрии,

включающие только вращения, таковы: E, $8C_3$, $3C_2$. Следовательно, имеется 12 различных положений и $\sigma = 12$.

Ниже приведены значения σ для молекул, относящихся к различным группам симметрии:

Группа симметрии.....	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	C_{6v}	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	D_{6h}	T_d	O_h
σ	2	3	4	6	4	6	8	12	12	24

Отметим, что все формулы для $Z_{вр}$ приведены для случая достаточно высоких температур, когда квантовые эффекты при вращении становятся несущественными. Критерий применимости классических соотношений – температура системы должна существенно превышать вращательную характеристическую температуру: $T \gg \Theta_{вр}$, где

$$\Theta_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} = 40,2771 / I, K \quad (2.68)$$

для линейных молекул, и

$$\Theta_{i\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_i k} = 40,2771 / I_i, K \quad (2.69)$$

для многоатомных молекул, где индекс i относится к одному из трех главных моментов инерции.

В случае многоатомных молекул под *характеристической вращательной температурой* понимают максимальное значение $\Theta_{i\text{вр}}$. Заметим, что значение $\Theta_{i\text{вр}}$ максимально для ситуации с минимальным значением I_i . В формулах (2.68) и (2.69) моменты инерции выражены в приведенных выше единицах.

Характеристические вращательные температуры для некоторых молекул следующие:

Молекула	H_2	D_2	N_2	O_2	HC1	HI	CH_4	CCl_4
$\Theta_{вр}, K$	85	42	2,85	2,07	14,5	9,0	7,5	0,08

Как видно, учитывать квантовые эффекты во вращении нужно только при низких температурах и для легких молекул.

2.9.3. Колебательная статсумма

В двухатомных молекулах возникает движение, связанное с изменением межатомных расстояний, – валентные колебания. В более сложных молекулах возможны также деформационные колебания различных видов, ведущие к изменению валентных углов.

На рисунке 2.2 изображена модель двухатомной молекулы с равновесным расстоянием между ядрами r_e .

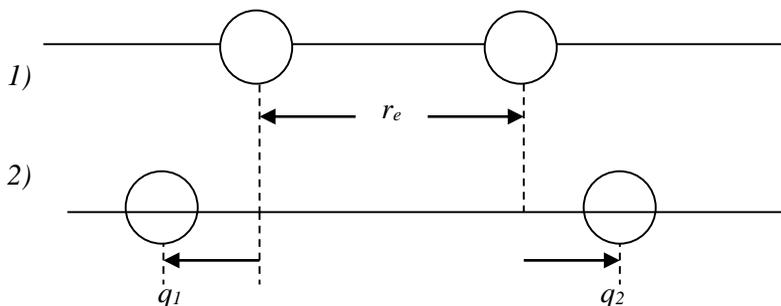


Рисунок 2.2. Смещение атомов в двухатомной молекуле относительно положения равновесия r_e :

1 – положение, соответствующее минимуму потенциальной энергии молекулы ($E_{ном}$);

2 – молекула в «растянутом» состоянии с увеличенной потенциальной энергией.

В нижней части рисунка показано смещение атомов относительно положения равновесия на суммарное расстояние $q = q_1 + q_2$. Возникающую при смещении возвращающую силу можно в первом приближении считать пропорциональной смещению или подчиняющейся закону Гука (её называют поэтому квазиупругой силой), т.е.

$$F(q) = -K_e q,$$

где K_e – так называемая силовая постоянная.

Потенциальная энергия системы будет при этом квадратичной функцией смещения:

$$E(q) = \frac{1}{2} K_e q^2. \quad (2.70)$$

Зависимость потенциальной энергии молекулы от смещения выражается параболической кривой, показанной на рисунке 2.3 пунктирной линией. Сплошной линией показана действительная зависимость потенциальной энергии молекулы от расстояния между атомами в двухатомной молекуле. Эта кривая описывается эмпирической функцией Морзе:

$$E_{nom} = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2, \quad (2.71)$$

$$T = \frac{1}{2} \mu q^2. \quad (2.72)$$

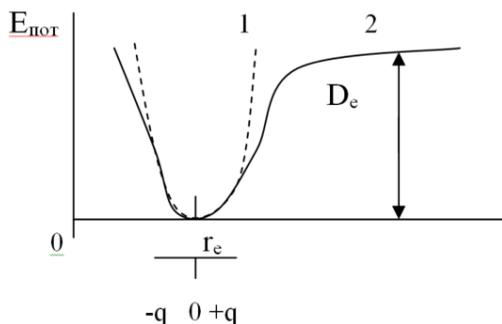


Рисунок 2.3. Зависимость потенциальной энергии двухатомной молекулы от межатомного расстояния:

1 – гармоническое приближение; 2 – реальная зависимость; короткие вертикальные линии изображают переходы осциллятора из одного энергетического состояния в другое; они смещены друг относительно друга из соображений наглядности.

Её наиболее существенное отличие от параболы состоит в стремлении E_{nom} с увеличением r к пределу, равному D_e (спектрокопическая энергия диссоциации).

Параболическая функция пригодна лишь при малых смещениях. Движение частиц, возникающее при этих условиях, представляет собой гармоническое колебание с частотой

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_e}{\mu}}, \quad (2.73)$$

где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведенная масса молекулы.

Мгновенную кинетическую энергию колеблющихся атомов можно представить в виде

$$T = \frac{1}{2} \mu q^2. \quad (2.74)$$

Согласно квантовой теории, т.е. решению уравнения Шредингера с этими значениями E_{nom} и μ , энергия гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой ν , равна

$$E_{кол} = T + E_{nom} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad (2.75)$$

где n – колебательное квантовое число, равное 0, 1, 2, ...; ν – частота колебания.

При расчете поступательной и вращательной статсумм предполагалось, что энергия отсчитывается от нуля, когда $E_{ном} = 0$ и $E_{вр} = 0$. В качестве нуля отсчета при вычислении колебательной статсуммы выберем значение энергии нулевого колебательного уровня ($n = 0$). Тогда выражение для колебательной статсуммы гармонического осциллятора имеет вид

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}. \quad (2.76)$$

Величина $\frac{h\nu}{k}$ называется *характеристической колебательной температурой*:

$$\Theta_{\text{кол}} = \frac{h\nu}{k}. \quad (2.77)$$

Поскольку колебательные уровни двухатомной молекулы не вырождены (это можно понимать так, что колебание совершается вдоль единственного направления – линии, соединяющей центры атомов), то закон распределения Больцмана записывается в этом случае в наиболее простой форме:

$$N_{i,\text{кол}} = N \cdot \frac{e^{-E_{\text{кол}}/kT}}{Q_{\text{кол}}}, \quad (2.78)$$

где N – число всех молекул; $N_{i,\text{кол}}$ – число молекул, занимающих данный колебательный уровень. Энергия, соответствующая уровню, $E_{\text{кол}}$ и $Q_{\text{кол}}$, определена соотношениями (2.75) и (2.76). В отсутствие вырожденности заселенность определяется исключительно экспоненциальным множителем, и поэтому наибольшую заселенность имеет нулевой уровень.

Можно считать, что при температурах ниже характеристических колебания возбуждены слабо и заселен только нулевой колебательный уровень. Обычно частота колебаний ω_e приводится в см^{-1} . Тогда

$$\Theta_{i,\text{кол}} = \frac{\omega_e ch}{k} = 1,4388 \omega_e, \quad (2.79)$$

где $\Theta_{\text{кол}}$ выражено в К; $c = 2,9979 \cdot 10^8$ м/с.

Вычисление колебательной суммы по состояниям для многоатомной молекулы является несравненно более трудной задачей.

Если в молекуле имеется несколько колебаний, то колебательная статсумма представляет собой произведение колебательных статсумм для каждого колебания:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_i Q_{i,\text{кол}}. \quad (2.80)$$

Если колебание k -кратно вырождено, то колебательная статсумма этого колебания рассчитывается так же, как для невырожденного, но потом вводится в k -ю степень. Поэтому общее выражение для колебательной статсуммы с учетом вырождения можно записать так:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_i Q_{i,\text{кол}}^{k_i}, \quad (2.81)$$

где k_i – число, характеризующее вырождение i -го колебания.

2.9.4. Электронная статсумма

Энергию электронов в возбужденной молекуле можно представить в виде двух слагаемых:

$$E_{\text{эл}} = E_{0,\text{эл}} + E'_{\text{эл}}, \quad (2.82)$$

где $E_{0,\text{эл}}$ – нулевая энергия электронов, т.е. энергия электронов в невозбужденной молекуле при абсолютном нуле. Нулевая энергия электронов $E_{0,\text{эл}}$ не может быть определена из опыта. Величина $E'_{\text{эл}}$ определяется опытным путем из спектральных данных. Сумма по состояниям, обусловленная электронным движением, запишется так:

$$Q_{\text{эл}} = \sum g_{\text{эл}} e^{-\frac{E_{\text{эл}}}{kT}}, \quad (2.83)$$

где $g_{эл} = g_0, g_1, g_2, \dots$ – кратность вырождения 0, 1, 2, ... электронных уровней энергии.

С учетом уравнения (2.82) получаем

$$Q_{эл} = e^{-E_{эл}/kT} Q'_{эл} \quad (2.84)$$

$$Q'_{эл} = \sum g_e n^{-E'_{эл}/kT} = g_0 + g_1 \cdot e^{-E'_{эл}/kT} + \dots, \quad (2.85)$$

где $Q'_{эл}$ – эффективная сумма по состояниям, обусловленная электронным движением (без учета энергии электронов в невозбужденной молекуле).

Кратность вырождения нормального невырожденного уровня энергии электрона в молекуле для большого числа двухатомных газов равна единице ($g_0 = 1$); для молекулярного фтора $g_0 = 2$; для молекулярного кислорода $g_0 = 3$ и т.д. Величины g_0 вычисляются методами квантовой механики.

Для большинства молекул основное электронное состояние не вырождено. Энергия электронного возбуждения $\Delta E_{эл}$, например в видимом участке спектра поглощения с длиной волны 500 нм, составляет 20000 см^{-1} . В этом случае характеристическая электронная температура, которую по формуле, аналогичной формуле для вычисления характеристической колебательной температуры, равна 20000 К. Если $\Delta E_{эл}$ задается в эВ ($1 \text{ эВ} = 8059,22 \text{ см}^{-1}$), получаем

$$Q_{эл} = \frac{8059,22ch \Delta E_{эл}}{k}. \quad (2.86)$$

Оцененные значения $Q_{эл}$ очень высоки для обычных условий, и в большинстве случаев можно принять, что $Q_{эл} = 1$.

В общем случае выражение для электронной статсуммы записывают в виде суммы по возбужденным электронным состояниям:

$$Q_{эл} = g_o + \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\Theta_i}{T}\right), \quad (2.87)$$

где g_o – статвес основного состояния; g_i – статвес возбужденного состояния.

Сумму по состояниям, обусловленную электронным движением молекул, принято включать в сумму по состояниям, связанную с поступательным движением:

$$Q_{пост, Эл} = Q_{пост} Q_{эл}. \quad (2.88)$$

Ядерная спиновая статсумма. Ядерная спиновая статсумма связана с ядерным спиновым моментом количества движения. Её величина определяется ядерным спиновым вырождением. Для одного ядра со спином I

$$Q_{яд. СП} = 2I + 1. \quad (2.89)$$

Если в молекуле имеется несколько ядер со спином I_i , то

$$Q_{яд. СП} = \prod_i (2I_i + 1). \quad (2.90)$$

В ходе химических реакций не происходит ядерных превращений. Поэтому обычно $Q_{яд. СП}$ для продуктов равно $Q_{яд. СП}$ для исходных веществ. Это означает, что ядерная спиновая статсумма не оказывает влияния на константы равновесия химических реакций. (Ситуация с $Q_{яд. СП}$ коренным образом отличается от $Q_{эл}$, так как электронное спиновое состояние может меняться в ходе химических реакций). Поэтому при термодинамических расчетах условно полагают, что

$$Q_{яд. СП} = 1. \quad (2.91)$$

2.10. Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями

Внутреннюю энергию термодинамической системы можно представить как среднюю энергию по всем уровням с учетом их заселенности:

$$U - U_0 = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}, \quad (2.92)$$

где U_0 – внутренняя энергия при абсолютном нуле ($T = 0$). Правую часть этого выражения можно преобразовать с помощью определения суммы по состояниям:

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V. \quad (2.93)$$

Таким образом, зная сумму по состояниям, можно определить внутреннюю энергию как функцию температуры и объема.

Дифференцируя это уравнение по температуре, находим выражение для изохорной теплоемкости:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right). \quad (2.94)$$

Другое основное соотношение связывает сумму по состояниям и энергию Гельмгольца:

$$F - U_0 = -kT \ln Z \quad (2.95)$$

Дифференцируя функцию F по температуре и объему, можно найти энтропию и давление:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = k \ln Z + \frac{U - U_0}{T}, \quad (2.96)$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T. \quad (2.97)$$

Последнее соотношение есть не что иное, как термическое уравнение состояния, т.е. зависимость давления от объема и температуры.

Пользуясь соотношениями (2.92) – (2.96), можно найти и другие термодинамические функции: изобарную теплоемкость, энтальпию и энергию Гиббса. Интересно, что все термодинамические функции определяются не самой суммой по состояниям, а её логарифмом. В приведенных выражениях дается статсумма одной частицы.

В случае N независимых невзаимодействующих и одинаковых частиц под логарифмом появляется выражение отношения статсуммы в степени N к $N!$ Например:

$$F = -kT \ln \left(\frac{Q^N}{N!} \right). \quad (2.98)$$

Используя формулу Стирлинга: $N! = N^N \exp(-N)$, получаем

$$F = -NkT \ln \left(\frac{Q}{N} \right) - NkT. \quad (2.99)$$

С учетом того, что статсумма представляет собой произведение статсумм, соответствующим отдельным типам движения молекулы, получим для энергии Гельмгольца следующее выражение:

$$F = -NkT \left[\ln \left(\frac{Q_{\text{ном}}}{N} \right) + 1 + \ln Q_{\text{вр}} + \ln Q_{\text{кол}} + \ln Q_{\text{эл}} \right]. \quad (2.100)$$

Внутреннюю энергию также удобнее рассчитывать по отдельным составляющим видам энергии движения:

$$U_{\text{пост}} = 1,5 R, \quad (2.101)$$

$$U_{i \text{ вр}} = 0,5 R, \quad (2.102)$$

где $U_{i \text{ вр}}$ – составляющая внутренней энергии вращательного движения для одной степени свободы вращения.

Для двухатомных и линейных многоатомных молекул имеется две степени свободы вращательного движения, для нелинейных многоатомных молекул – три степени свободы вращательного движения. Колебательная составляющая внутренней энергии определяется по уравнению

$$\left(\frac{U - U_o}{T} \right)_{\text{кол}} = \frac{R \frac{\Theta}{T}}{\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1}. \quad (2.103)$$

Функция $\left(\frac{U - U_o}{T} \right)_{\text{кол}}$ для определенных значений $\left(\frac{\Theta}{T} \right)$ для

линейного гармонического осциллятора рассчитаны и приводятся в таблицах термодинамических функций Эйнштейна. Для многоатомных молекул колебательная составляющая внутренней энергии рассчитывается для каждой степени свободы колебательного движения отдельно и суммируется по всем степеням свободы колебательного движения. Для линейных двухатомных и многоатомных молекул число колебательных степеней свободы $f_{\text{кол}} = 3n - 5$, для нелинейных многоатомных молекул $f_{\text{кол}} = 3n - 6$, где n – число атомов в молекуле. При наличии степеней свободы внутреннего вращения у многоатомных молекул для одной степени свободы

$$U_{\text{вн. вр}} = 0,5 RT \quad (2.104)$$

Для газов, состоящих из двухатомных молекул, изохорную теплоемкость определяют по уравнению

$$C_V = \frac{d(U - U_o)}{dT} = \frac{d}{dT} \left[2,5RT + \frac{RT \left(\frac{\Theta}{T} \right)}{\exp \left(\frac{\Theta}{T} \right) - 1} \right]. \quad (2.105)$$

Теплоемкость, как и рассмотренные выше термодинамические параметры, удобнее рассчитывать по отдельным составляющим:

$$C_V = C_{V \text{ пост}} + C_{V \text{ вр}} + C_{V \text{ кол}}, \quad (2.106)$$

$$C_{V \text{ пост}} + C_{V \text{ вр}} = 2,5 RT \quad (2.107)$$

$$C_{V \text{ кол}} = \frac{R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \exp \left(\frac{\Theta}{T} \right)}{\left(\exp \left(\frac{\Theta}{T} \right) - 1 \right)^2}. \quad (2.108)$$

В таблицах термодинамических функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора функция

$$C_E = \frac{R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \exp \left(\frac{\Theta}{T} \right)}{\left(\exp \left(\frac{\Theta}{T} \right) - 1 \right)^2} \quad (2.109)$$

дается для определенных значений $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$. Для многоатомных молекул колебательная составляющая теплоемкости равна сумме C_E по всем степеням свободы колебательного движения. При наличии у многоатомной молекулы степеней свободы внутреннего вращательного движения следует учитывать еще $C_{V, \text{ вн. вр}}$ – теплоемкость, приходящуюся на внутреннее вращение. Согласно (2.103) и (2.104) имеем

$$C_{V, \text{ вн. вр}} = 0,5 R. \quad (2.110)$$

Энтропия газа выражается через сумму состояний:

$$S_T = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V. \quad (2.111)$$

Энтропию газа, состоящего из двухатомных молекул, следует рассчитывать как сумму энтропий составляющих:

$$S_T = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}}. \quad (2.112)$$

Для расчета поступательной составляющей энтропии $S_{\text{пост}}$ предварительно вычисляется $\ln Q$, а производная

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \frac{1,5000}{T}. \quad (2.113)$$

Тогда

$$S_{T, \text{ пост}} = R \ln Q_{\text{пост}} + 1,5000 R. \quad (2.114)$$

Выражение для расчета вращательной составляющей энтропии имеет вид:

$$S_{T, \text{ вр}} = R \ln Q_{\text{вр}} + R. \quad (2.115)$$

Колебательная составляющая энтропии находится по таблицам термодинамических функций Эйнштейна.

Формула для расчета электронной составляющей энтропии:

$$S_{T, \text{эл}} = Rg_{o, \text{эл}}, \quad (2.116)$$

где g_o – вырождение нулевого электронного уровня ($g_o = 2s + 1$, где s – суммарный спин электронов в молекуле).

При расчете энтропии статистическим методом для многоатомных молекул поступательная составляющая энтропии аналогична поступательной составляющей для двухатомных молекул. Вращательная составляющая энтропии рассчитывается в зависимости от типа молекул по статсуммам для сферически симметричного, симметричного и асимметричного волчка. Колебательная составляющая энтропии для каждой степени свободы колебательного движения $\frac{\Theta}{T}$ находится по таблице термодинамических функций Эйнштейна и суммируется по всем колебательным степеням свободы. При наличии свободного внутреннего вращения энтропию $S_{\text{вн. вр}}$ определяют с учетом статсуммы внутреннего вращения для каждой степени свободы внутреннего вращения и затем составляющие суммируют.

Функцию $\frac{F_T - U_o}{T}$ рассчитывают по уравнению

$$\frac{F_T - U_o}{T} = -RT \ln Q. \quad (2.117)$$

Функцию $\frac{F - U_o}{T}$ рассчитывают как сумму составляющих

по всем видам движения. Функцию $\frac{F - U_o}{T}$ для поступательной составляющей вычисляют с учетом статсуммы для поступательной составляющей энергии движения.

Функцию $\left(\frac{G - H_o}{T}\right)$ вычисляют из функции $\frac{F - U_o}{T}$:

$$\left(\frac{G - H_o}{T}\right) = \left(\frac{F - U_o}{T}\right) + R \cdot \quad (2.118)$$

2.11. Сумма по состояниям реальных газов

Многие системы (например, газы и жидкости) описываются функцией Гамильтона вида:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + E_{nom}(q_1, \dots, q_N), \quad (2.119)$$

где m – масса частиц; E_{nom} – потенциальная энергия их взаимодействия друг с другом. В гамильтониане (2.119) координаты и импульсы разделены, поэтому интегрирование по ним можно провести независимо. Исходя из этого, полную статистическую сумму реального газа или жидкости можно представить в виде:

$$Z = \frac{\left(\frac{Q_{nom}}{V}\right)^N}{N!} \int \exp\left[-\frac{E_{nom}(q_1, \dots, q_N)}{kT}\right] \cdot d^{3N} q, \quad (2.200)$$

где z_{nom} – поступательная сумма по состояниям одной частицы, V – объем. Интеграл по координатам в формуле (2.200) называют *конфигурационным интегралом*:

$$Z_{конф} = \int \exp\left[-\frac{E_{nom}(q_1, \dots, q_N)}{kT}\right] \cdot d^{3N} q. \quad (2.201)$$

Именно он определяет зависимость статсуммы от объема и содержит в себе описание всех отклонений системы от идеального поведения.

Давление системы определяется только конфигурационным интегралом:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right)_T. \quad (2.202)$$

Точный теоретический расчет статсуммы газов или жидкостей с произвольным гамильтонианом (2.119) – задача, которая лежит далеко за пределами возможностей современной статистической теории. Тем не менее, можно сделать ряд разумных и достаточно хороших приближений, которые позволяют оценить статистическую сумму и конфигурационный интеграл для реальных газов, состоящих из валентно насыщенных молекул.

Для плотных газов, в которых учитываются все возможные конфигурации, сложный расчет конфигурационного интеграла в приближении парных потенциалов приводит к выражению:

$$\ln Z_{\text{конф}} = N \left(\ln E_{\text{ном}} + \frac{\beta N}{2E_{\text{ном}}} + \sum_{k=2}^{N-1} \frac{\beta_k}{k+1} \left(\frac{N}{E_{\text{ном}}} \right)^k \right), \quad (2.203)$$

где параметры β_k , называемые групповыми интегралами, описывают конфигурации, в которых образуются группы из $(k + 1)$ частиц.

Стандартные мольные термодинамические функции газа и стандартная статистическая сумма. Стандартными для данной температуры называют значения термодинамических функций газа при единичном давлении; в качестве единицы давления при определении стандартного состояния принят $101325 \text{ Па} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Температуру $T = 298,15 \text{ К}$ также считают стандартной, и значения термодинамических функций в справочниках обычно относят к этой температуре.

Вычисление стандартных термодинамических функций на основании молекулярных данных связано с нахождением *стандартной статистической суммы* Q° для рассматриваемой температуры T :

$$Q^o = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}}{h^3} Q_{\text{внутр}} = Q_{\text{пост}}^o Q_{\text{внутр}}, \quad (2.204)$$

где

$$Q_{\text{пост}}^o = \frac{(2\pi \cdot m \cdot kT)^{3/2}}{h^3} = \frac{RT}{\lambda^3} \quad (2.205)$$

где $\frac{RT}{\lambda^3}$ – стандартная статсумма для поступательного движения;

$Q_{\text{внутр}}$ – статсумма для внутренних движений (так как эта величина не зависит от объема или давления, то задание давления на ней не сказывается). При давлении газа, равном единице давления, величина Q^o совпадает численно со статистической суммой молекулы, движущейся в объеме \bar{V} (мольный объем газа). Тогда

$$Q(T, \bar{V}) = Q^o(T) \frac{\bar{V}}{RT} = q^o(T) P^{-1}. \quad (2.206)$$

Величина Q^o имеет размерность Па·моль⁻¹ и для молекул данного типа зависит только от температуры.

Поскольку для идеального газа $\frac{V}{RT} = \frac{\bar{V}}{RT} \frac{N}{N_o} = P^{-1} \frac{N}{N_o}$, то статистическая сумма $Q(T, V)$ при произвольном давлении P и объеме V связана с величиной $Q^o(T)$ соотношением

$$\frac{z(T, V)}{N} = \frac{Q^o(T)}{N_o} \cdot \frac{1}{P}, \quad (2.207)$$

где N – число частиц в объеме V .

Для стандартных мольных термодинамических функций справедливы следующие выражения:

$$\bar{F}_T^o - \bar{E}_o = -RT \ln \left(\frac{Q_T^o}{N_o} \right) - RT; \quad (2.208)$$

$$\bar{G}_T^o - \bar{E}_o = -RT \ln \left(\frac{Q_T^o}{N_o} \right); \quad (2.209)$$

$$\bar{S}_T^o = R \left[\ln \left(\frac{z_T^o}{N_o} \right) + T \left(\frac{\partial \ln Q_T^o}{\partial T} \right) \right]; \quad (2.210)$$

$$\bar{H}_T^o - \bar{E}_o = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_T^o}{\partial T} \right). \quad (2.211)$$

Выражение для константы равновесия. Зависимость между стандартной энергией Гиббса химической реакции ΔG^o и стандартной константой равновесия K^o описывается уравнением:

$$\ln K^o = -\frac{1}{R} \frac{\Delta G^o}{T}. \quad (2.212)$$

Стандартная константа равновесия химической реакции, выраженная через энергию Гиббса и энтальпию, определяется по выражению

$$\ln K^o = -\frac{1}{R} \left[\Delta \left(\frac{G^o H_o^o}{T} \right) + \frac{\Delta H_o^o}{T} \right], \quad (2.213)$$

где H_o^o – изменение энтальпии при $P^o = 0,1013$ МПа и $T = 0$.

Константа равновесия K_p связана со стандартной константой равновесия K^o соотношением

$$K_p = K^o \cdot (P_i^o)^{\Delta \nu}, \quad (2.214)$$

где $\Delta \nu$ – приращение числа молей во время реакции. Для вычисления K_p надо знать величину K^o , для расчета которой по формуле (18) необходимо знать значения приведенной энергии Гиббса

$\frac{(G^\circ - H^\circ_o)}{T}$ при разных температурах для всех веществ, участвующих в реакции, и тепловой эффект ΔH°_o при абсолютном нуле.

Приведенная стандартная энергия Гиббса данного газа равна сумме приведенных стандартных энергий Гиббса поступательного (вместе с электронным), вращательного и колебательного движений молекул:

$$\begin{aligned} \frac{G^\circ - H^\circ_o}{T} &= \frac{G^\circ_{\text{пост}} - H^\circ_{o,\text{эл}}}{T} + \frac{G^\circ_{\text{вр}}}{T} + \frac{G^\circ_{\text{кол}} - H^\circ_{o,\text{кол}}}{T} \\ &= -R \ln Q_{\text{пост}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}}. \end{aligned} \quad (2.215)$$

Изменение энтальпии ΔH°_o рассматриваемой реакции может быть вычислено несколькими способами: 1) по опытному значению K_P для данной реакции и по известным значениям $\frac{(G^\circ - H^\circ_o)}{T}$ для всех компонентов при данной температуре; 2) по изменению энтальпии ΔH°_T реакции при температуре T и по значениям $H^\circ_T - H^\circ_o$ для всех компонентов:

$$\Delta H^\circ_o - \Delta H^\circ_T \Delta (H^\circ_T - H^\circ_o), \quad (2.216)$$

где ΔH°_T определяют при 298 К по стандартным теплотам образования. Значения $H^\circ_T - H^\circ_o$ вычисляют суммированием поступательной, вращательной и колебательной энтальпий.

Точность расчетов констант равновесия при помощи статистической термодинамики выше, чем при помощи классической термодинамики. Это объясняется тем, что приведенные энергии Гиббса при разных температурах определяются по спектральным данным с высокой точностью.

Примеры решения задач

Задача 1. Рассмотрите макросостояние системы из трех молекул, которые могут размещаться в двух областях пространства, когда в одной области находятся две молекулы, а в другой – одна. Обозначьте молекулы цифрами, а области – клетками. Нарисуйте возможные микросостояния и подсчитайте их. Учтите, что по Больцману молекулы различимы, но перемещение молекул в пределах одной области не меняет микросостояния.

Решение. Рассматриваемое микросостояние реализуется следующими тремя микросостояниями:

первое	<table border="1"><tr><td>12</td><td>3</td></tr></table>	12	3
12	3		
второе	<table border="1"><tr><td>13</td><td>2</td></tr></table>	13	2
13	2		
третье	<table border="1"><tr><td>23</td><td>1</td></tr></table>	23	1
23	1		

Число микросостояний, очевидно, определяется общим числом перестановок всех частиц (3!), деленным на число перестановок частиц внутри каждой области (1! и 2!):

$$W = \frac{3!}{2!1!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3}{1 \cdot 2 \cdot 1} = 3.$$

Задача 2. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 300 см^{-1} . Какова вероятность того, что молекула будет находиться на верхнем уровне при $250 \text{ }^\circ\text{C}$?

Решение. Воспользуемся математическим выражением бoльцмановского распределения. Причем для перевода спектроскопической единицы энергии см^{-1} в Дж используем множитель hc ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$, $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см}\cdot\text{с}^{-1}$): $300 \text{ см}^{-1} = 300 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} = 5,97 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$.

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{5,97 \cdot 10^{-21}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 523}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{5,97 \cdot 10^{-21}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 523}\right)} = 0,304$$

Задача 3. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 1500 и 2800 см⁻¹. Нижний уровень не вырожден, средний – трехкратно вырожден, высший – пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см⁻¹) и заселенность нижнего уровня при температуре 1900 К. Значение постоянной $\frac{hc}{k} = 1,44$ см·К.

Решение. Используя распределение Больцмана, рассчитаем заселенности электронных уровней, т.е. относительные количества молекул на этих уровнях.

$$\begin{aligned} \frac{N_0}{N} &= \frac{1}{1 + 3 \exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right) + 5 \exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)} = \\ &= \frac{1}{1 + 3 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 1500}{1900}\right) + 5 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 2800}{1900}\right)} = \frac{1}{2,56} = 0,390 \end{aligned}$$

(множитель hc использован здесь для перевода см⁻¹ в Дж).

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{N} &= \frac{3 \exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right) + 5 \exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)} = \\ &= \frac{3 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 1500}{1900}\right)}{2,56} = 0,376, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{N_2}{N} &= \frac{5 \exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right) + 5 \exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)} = \\ &= \frac{5 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 2800}{1900}\right)}{2,56} = 0,234. \end{aligned}$$

Среднюю электронную энергию можно найти, сложив энергии отдельных уровней, умноженные на заселенности этих уровней:

$$\bar{E} = \sum_{i=0}^2 E_i \frac{N_i}{N} = 0 + 1500 \cdot 0,376 + 2800 \cdot 0,234 = 1219 \text{ см}^{-1}.$$

Задача 4. Начиная с какого колебательного уровня, заселенность уровней молекулы хлора ($\omega = 560 \text{ см}^{-1}$) будет меньше 1 % при 1000 К?

Решение. Для решения воспользуемся формулой Больцмана для расчета абсолютных и относительных заселенностей отдельных энергетических уровней:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Z_{\text{мол}}}$$

с уровнями энергии $E_n = h \cdot c \cdot \omega \cdot n$ и

колебательной суммой по состояниям:

$$Q_{\text{кол}} = \prod \left(1 - \exp\left[-\frac{h \cdot c \cdot \omega_i}{kT}\right] \right)^{-1},$$

совместное решение которых

дает уравнение:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{h \cdot c \cdot \omega}{kT}\right)^n}{\left[1 - \exp\left(-\frac{h \cdot c \cdot \omega}{kT}\right) \right]^{-1}} < 0,01.$$

Рассчитаем экспоненту, входящую в это неравенство:

$$\exp\left(-\frac{h \cdot c \cdot \omega}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 560}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000}\right) = 0,446.$$

Теперь решим уравнение:

$$\frac{0,446^n}{(1-0,446)^{-1}} < 0,01,$$

откуда $n = 4,97 \approx 5$.

Задача 5. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E . При какой температуре: а) все молекулы будут находиться на нижнем уровне; б) число молекул на нижнем уровне будет равно числу молекул на верхних уровнях; в) число молекул на нижнем уровне будет в три раза меньше, чем число молекул на верхних уровнях?

Решение. Для расчета числа молекул на нижнем уровне воспользуемся распределением Больцмана (3):

$$\frac{N_o}{N} = \frac{1}{1 + 3 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)},$$

а) $\frac{N_o}{N} = 1$; $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = 0$; $T = 0$; При понижении температуры молекулы накапливаются на нижнем уровне;

б) $\frac{N_o}{N} = 1/2$; $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = 1/3$; $T = \frac{E}{k \ln 3}$;

в) $\frac{N_o}{N} = 1/4$; $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = 1$; $T = \infty$. При высоких температурах молекулы равномерно распределены по уровням энергии, так как все больцмановские множители почти одинаковы и равны 1.

❖ Задачи для самостоятельной работы студента

Задача 1. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 400 см^{-1} . Какова вероятность того, что молекула будет находиться на верхнем уровне при $250 \text{ }^\circ\text{C}$?

Задача 2. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E . При какой температуре: а) все молекулы будут находиться на нижнем уровне; б) все молекулы будут находиться на высшем уровне; в) число молекул на нижнем уровне будет в два раза меньше, чем число молекул на верхних уровнях?

Задача 3. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 1000 и 3000 см^{-1} . Нижний уровень не вырожден, средний – двухкратно вырожден, высший – трехкратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см^{-1}) и заселенность нижнего уровня при температуре 2500 K . Значение

$$\text{постоянной } \frac{hc}{k} = 1,44 \text{ см} \cdot \text{K}.$$

Задача 4. Начиная с какого колебательного уровня, заселенность уровней молекулы хлора ($\omega = 560 \text{ см}^{-1}$) будет меньше 2 % при 2000 K ?

Задача 5. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 500 см^{-1} . Какова вероятность того, что молекула будет находиться на низшем уровне при $25 \text{ }^\circ\text{C}$?

Расчет сумм по состояниям (статсумм)

Задача 1. Определите поступательную составляющую суммы состояний молекулы CO при давлении $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре 500 K .

Задача 2. Определите вращательную составляющую суммы состояний молекулы CO при 500 K . Момент инерции CO равен $14,49 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$.

Задача 3. Определите колебательную составляющую суммы состояний молекулы CO при 500 K , если частота колебательного движения составляет $2,170 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$.

Задача 4. Определите сумму состояний для молекулы CO при

$1,0133 \cdot 10^5$ Па и 500 К. Значения поступательной, вращательной и колебательной составляющих суммы состояний для данной молекулы возьмем из задач 1 – 3.

Задача 5. Определите долю молекул CO, находящихся на вращательном квантовом уровне $j = 5$, по отношению к нулевому колебательному уровню при 500 К, $Z_{ep} = 179,9$.

Задача 6. Рассчитайте молекулярную поступательную сумму по состояниям для N_2 при 273 К и давлении 101,3 кПа, если известно, что молекулярная поступательная сумма по состояниям для H_2 при температуре 298 К и равна $6,70 \cdot 10^{28}$.

Задача 7. Определите долю молекул CO, находящихся на колебательном квантовом уровне $\nu = 1$ и на нулевом вращательном квантовом уровне при 500 К, если $Z_{кол} = 1,0019$; $\omega_e = 2,170 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$; $\omega_e x_e = 13,37 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Расчет термодинамических функций по статсуммам

Задача 1. Определите поступательную составляющую внутренней энергии для молекулы CO при 500 К.

Задача 2. Определите вращательную составляющую внутренней энергии для молекулы CO при 500 К.

Задача 3. Определите колебательную составляющую внутренней энергии для молекулы CO при 500 К, если $\frac{\Theta}{T} = 6,245$.

Задача 4. Определите внутреннюю энергию для молекулы CO при 500 К.

Задача 5. Определите поступательную составляющую теплоемкости для молекулы CO при 500 К и постоянном давлении.

Задача 6. Определите вращательную составляющую теплоемкости для молекулы CO при 500 К.

Задача 7. Определите теплоемкость $C_{p,500}^o$ для молекулы CO при давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па и температуре 500 К.

Задача 8. Определите энтропию молекулы CO при давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па и температуре 500 К. Значение $I = 14,49 \cdot 10^{-47}$, $\sigma = 1$ (гетероядерная молекула).

Задача 9. Поступательный вклад в энтропию молекулы CO

при некоторых условиях равен $148,5 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$. Рассчитайте по-ступательный вклад в энтропию кислорода при этих же условиях.

Задача 10. Рассчитайте мольные энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гельмгольца и Гиббса газообразного азота при температуре 289 К и давлении 1 атм . Вращательная постоянная $B = 2,00 \text{ см}^{-1}$, колебательная частота $\omega = 2360 \text{ см}^{-1}$. Электронной и ядерной составляющими пренебречь.

Задача 11. Определите функцию $\left(\frac{G_{500}^{\circ} - H_0^{\circ}}{T}\right)$ для метанола

при 500 К и $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Задача 12. Определите функцию $(H_{500}^{\circ} - H_0^{\circ})$ для метанола.

Задача 13. Оцените мольную теплоемкость C_V газообразного метана при комнатной температуре. (Экспериментальное значение: $27,2 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$).

Задача 14. Рассчитайте константу равновесия K_P для реакции диссоциации йода: $\text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{I}$ при 500 К . Молекулярные постоянные I_2 : $\omega = 214,5 \text{ см}^{-1}$, $B = 0,037 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 1$. Основное электронное состояние атома йода четырехкратно вырождено. Энергия диссоциации $E_{\text{дис}} = 148,8 \text{ кДж}/\text{моль}$. Вырожденными электронными состояниями пренебречь. Объем системы – 1 м^3 .

Задача 15. Рассчитайте величину константы равновесия реакции $\text{N}_2 = 2\text{N}$ при 500 К на основании следующей информации: $I_{\text{N}_2} = 14,02 \cdot 10^{-47} \text{ кг}\cdot\text{м}^2$, частота колебаний соответствует значению $2330 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, вырожденность основного электронного состояния атома азота равна 4, молекулы азота – 1; $\Delta_r H_0^{\circ} = 708,35 \text{ кДж}/\text{моль}$.

Задача 16. Рассчитать энтропию S_{298}° для O_2 , если известно, что межъядерное расстояние равно $1,2075 \cdot 10^{-1} \text{ нм}$, а частота колебаний соответствует значению $1580 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$, $g_0 = 3$.

Задача 17. Рассчитать S_{298}° для H_2S , если известно, что расстояние $\text{H} - \text{S}$ равно $1,3356 \cdot 10^{-1} \text{ нм}$, угол HSH равен $92,11^{\circ}$, а частоты колебаний соответствуют значениям $(2615, 1183, 2628) \cdot 10^2 \text{ м}^{-1}$.

Задача 18. Сумма по состояниям некоторой термодинамической системы, состоящей из N одинаковых частиц, равна:

$$Z(T, V, N) = \text{const} \cdot T^{3N/2} \cdot V^N.$$

Найдите внутреннюю энергию, энтропию и уравнение состояния этой системы.

Литература

1. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: «Высшая школа», 1982. – 455 с.
2. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: «Высшая школа», 1974. – 341 с.
3. Полтораки О.М. Лекции по химической термодинамике. – М.: «Высшая школа», 1971. – 255 с.
4. Оспанова А.К., Омарова Р.А. Основы статистической термодинамики. – Алматы, 2008. – 58 с.
5. Ноздрев В.Ф., Сенкевич А.А. Курс статистической физики. – М.: «Высшая школа», 1965. – 288 с.
6. <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/stat-td/welcome.html>. Кафедра физической химии МГУ им. М.В. Ломоносова. И.А. Васильева, В.А. Дуров, В.В. Еремин, Е.Б. Рудный, В.Ф. Шевельков, И.Ю. Шилов. Задачи по статистической термодинамике.
7. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лукин. – М.: Издательство «Экзамен», 2005. – 480 с.

«Тремя китами, на которых опирается современная химия, являются строение вещества, термодинамика и кинетика» – это положение, высказанное Дж.Д. Берналом в середине XX века, вряд ли изменится со временем. Практически все наиболее важные достижения в области теоретической, прикладной химии и химической технологии, инженерной биотехнологии, нанотехнологии основываются на классических законах физической химии, которая объединяет все три вышеназванных направления. Каждое из этих направлений играет существенную роль при изучении различных физико-химических и химико-биологических процессов, лежащих в основе многих современных технологий, уникальных инженерных решений в различных областях науки и техники. Научиться управлять этими процессами и соответственно добиться оптимальных условий выполнения тех или иных технологических операций невозможно без знания общих и частных законов кинетики.

Начало формирования кинетики как самостоятельной науки можно отнести к 1850 г. Инженер-физик Л. Вильгельми предложил математическую формулу описания химического превращения – гидролиза сахарозы в присутствии серной кислоты. Вильгельми описал кинетику гидролиза сахарозы дифференциальным уравнением

$$-dZ / dt = SMZ,$$

где Z и M – реагирующие количества сахарозы (Z) и кислоты (M), S – коэффициент пропорциональности. Представление протекающего химического превращения в форме дифференциального уравнения с переменными *время* и *концентрация* с тех пор стало общепринятым.

Химическая кинетика, являясь составной частью физической химии, на сегодняшний день фактически сформировалась в отдельную науку – науку о механизме и закономерности протекания химических процессов во времени. Изучение протекания процессов во времени позволяет выяснить многие их важные характеристики и особенности, проникнуть в сущность механизма. В этом – теоретическое значение кинетики. Прикладное значение кинетики определяется возможностями управления той или иной практически ценной реакцией, то есть знать скорость ее протекания в данных условиях и способы регулирования этой скорости в нужном направлении. Для решения таких практически важных задач нужно знать основные законы химической кинетики, уметь описать механизм химической реакции, правильно управлять этими процессами, а иногда и регулировать выход основного продукта.

Раздел химической кинетики, в котором решаются задачи микроскопического описания химических процессов и их развития во времени и в пространстве, носит название феноменологической, или формальной, кинетики. Такое описание представляет собой одно или несколько дифференциальных уравнений и является математической моделью химического процесса, в которой реальные его участники процесса скрыты условными обозначениями – A , B , C и т.д. При этом эти уравнения являются универсальными и пригодными для описания любых реальных химических процессов.

Совсем иные подходы используются в другом разделе кинетики – теории химической кинетики. В отличие от формальной кинетики, в теории химической кинетики рассматриваются только элементарные реакции атомов и молекул, находящихся в заданных квантовых состояниях. Поэтому в теории кинетики конечная цель – теоретический расчет скоростей химических реакций, рассмотрение динамики взаимодействия индивидуальных атомов и молекул проводится в микроскопическом уровне с использо-

ванием данных о внутреннем строении реагирующих частиц. В реакциях принимает участие большое количество частиц. Однако, если химическое превращение происходит с одной, двумя или тремя частицами без образования промежуточного вещества, то эти реакции относятся к одностадийным, и теории химической кинетики рассматривают именно такие реакции на молекулярном уровне. Их рассмотрение основано на базисных положениях теории строения молекул, статистической физики, термодинамики, квантовой химии. В современной химии теоретические и прикладные задачи кинетики многих химических процессов рассматриваются в основном, используя достижения двух фундаментальных теорий. Это теория активных столкновений и теория активированного комплекса, или теория переходного состояния.

3.1. Теория активных столкновений (ТАС)

Основой этой исторически первой теории газофазных одностадийных реакций служат молекулярно-кинетическая теория газов (Р. Клаузиус, 1857) и теория С. Аррениуса (1889 г.) об экспоненциальной зависимости скорости реакции от температуры. Из теории Аррениуса следует, что к реакции должны приводить лишь эффективные столкновения частиц, число которых составляет лишь малую долю от общего числа столкновений. Эффективными являются только столкновения между активными молекулами. Под активными молекулами понимают не особую модификацию, а частицы, обладающие избыточным запасом энергии, обеспечивающим вступление их в реакцию между собой. Эта избыточная по сравнению со средним значением энергия, необходимая для преодоления сил отталкивания электронных облаков сталкивающихся молекул, а тем самым необходимая для разрыва или ослабления связей в молекулах реагирующих веществ, есть энергия активации.

Изложению теории активных столкновений (ТАС) целесообразно вспомнить некоторые характерные величины и определения молекулярно-кинетической теории газов.

1. Средняя кинетическая энергия частиц: $E = 3/2 K_b T = mv^2/2$.
2. Средние скорости теплового движения частиц:

$$\text{Среднеквадратичная} - V = \left(\frac{3K_b T}{m} \right)^{1/2},$$

$$\text{Среднеарифметическая} - V = \left(\frac{8K_b T}{\pi m} \right)^{1/2},$$

$$\text{Наиболее вероятная} - V = \left(\frac{2K_b T}{m} \right)^{1/2}.$$

3. Молекулы любого строения принято моделировать сферой с эффективным газокинетическим сечением $\sigma = \pi d^2/4$. Величина d характеризует минимальное расстояние, на котором потенциал межмолекулярного взаимодействия частиц можно считать равным нулю. При сближении частиц на расстояние d возможно их столкновение. Его признаком является изменение направления движения частиц на заметный угол или расстояние. Столкновения бывают упругие и неупругие.

Упругие столкновения – когда частицы обмениваются количеством движения, а сами сохраняют свое строение и связи – это неактивные столкновения. При упругих столкновениях частицы обмениваются только кинетической энергией, в результате чего изменяется скорость и направление движения каждой из них.

$$A(I, V_a) + B(j, V_b) = A(I, V'_a) + B(j, V'_b),$$

где I и j – набор квантовых чисел, характеризующих внутреннюю энергию молекул А и В; V_a, V_b, V'_a, V'_b – векторы скорости молекул А и В до и после столкновения.

Неупругие столкновения – когда частицы обмениваются энергетическим состоянием, при этом происходит разрыв старых и образование новых связей. Эти столкновения являются активными, потому что происходит не только изменение скорости и направления поступательного движения молекул, но и превращение части кинетической энергии во внутреннюю колебательно-вращательную:

$$A(I, V_a) + B(j, V_b) = A(k, V'_a) + B(y, V'_b),$$

что отражено в записанном уравнении изменением квантовых чисел частиц А и В после столкновения. В химических реакциях главную роль играют активные столкновения, так как в соответствии с гипотезой Аррениуса внутренняя энергия молекул после столкновения должна превысить некоторое критическое значение E_a , для того чтобы произошла химическая реакция. Такой процесс называют реакционным столкновением. Эффективность превращения при этом поступательной энергии во внутреннюю при неупругих столкновениях двух частиц зависит от соотношения их масс, относительной скорости сближения, а также угла атаки φ между направлением сближения и линией, соединяющей центры масс в момент соприкосновения. Понятно, что при $\varphi = 0$ (лобовой удар) эффективность неупругого столкновения максимальная, а при $\varphi = \pi/2$ (удар по касательной) обмена энергии вообще не происходит. Активные столкновения зависят от числа молекул, энергия которых достаточна для возбуждения химических связей, т.е. имеют определенный запас кинетической и потенциальной энергий. Количество таких активных молекул можно определить из статистической теории Максвелла-Больцмана: $Z = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$, где Z – число активных молекул, обладающих энергией E ; Z_0 – общее число молекул со средней энергии E_0 .

3.1.1. Основы теории активных столкновений

Важным положением в теории ТАС является предположение о том, что скорость химической реакции прямо пропорциональна числу активных столкновений, т.е. $w = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$.

Теория активных столкновений основана на определении скорости реакции, исходя из знания двух величин: числа общих столкновений Z_0 в единицу времени в единице объема и числа активных столкновений Z или долю столкновений, при которых молекулы обладают энергией не ниже энергии активации (E_a).

Теория активных столкновений применима к бимолекулярным реакциям и основана на кинетической теории газов. Автором этой теории является Льюис (1918 г.).

Эффективный диаметр столкновений

Для того чтобы молекулы столкнулись, они должны приблизиться друг к другу на расстоянии их ионных радиусов и находиться внутри цилиндра, имеющего усредненный диаметр, равный полусумме диаметров реагирующих частиц: $d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$,

где d_{12} – *эффективный диаметр столкновений* – наименьшее расстояние между центрами сталкивающихся молекул при отсутствии взаимодействия. Величина πd_{12}^2 – называется *сечением соударения*.

Полное число столкновений одинаковых молекул

Согласно молекулярно-кинетической теории газов полное число столкновений Z_{AA} одинаковых молекул за 1 секунду в 1 м³ соответствует:

$$Z_{AA} = 2n_A^2 d_{AA}^2 \left(\frac{\pi \cdot k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{М}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}), \quad (3.1)$$

где n – число молекул А в м³; m – масса частиц, кг.

Если брать во внимание радиусы молекул, то

$$Z_{AA} = 8r_A^2 \left(\frac{\pi R T}{M_A} \right) \cdot n_A^2, \quad (3.2)$$

где M_A – молярная масса.

Полное число столкновений молекул разных видов

Если в системе реагируют молекулы двух разных видов, то полное число столкновений Z_{AB} соответствует:

$$Z_{AB} = n_A \cdot n_B \cdot d_{AB}^2 \left[8\pi k_B T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{М}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}), \quad (3.3)$$

где n_A, n_B – число молекул А и В соответственно в 1 м^3 , d_{AB} – усредненный диаметр равный $\left(\frac{d_A + d_B}{2}\right)$. Так как $\frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} = \mu$ – приведенная масса, то уравнение (3) можно записать как:

$$Z_{AB} = n_A \cdot n_B \cdot d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right). \quad (3.4)$$

Через радиусы молекул уравнение (3) запишется следующим образом:

$$Z_{AB} = (r_A + r_B)^2 \left(8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right)^{1/2} \cdot n_A \cdot n_B. \quad (3.5)$$

Скорость химической реакции согласно теории активных столкновений

Согласно теории активных столкновений по Льюису скорость зависит от числа активных столкновений: $w = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ и записывается в следующем виде:

$$W = n_A \cdot n_B \cdot d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \text{ (молекул/м}^3 \cdot \text{с)}. \quad (3.6)$$

Если $c_A=c_B=1$, то $W=K$, поэтому при $n_A=n_B=1$ константа скорости согласно теории ТАС определяется по уравнению:

$$k = d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (3.7)$$

Размерность константы скорости в системе А соответствует $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. При умножении этого выражения на число вогадро (N_A) и

коэффициент пересчета м^3 в дм^3 (л) получается размерность константы скорости, выраженная в $\text{м}^{-1}\text{с}^{-1}$.

$$k = N_A \cdot d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot 10^3 \text{ (м}^{-1}\text{с}^{-1}\text{)}. \quad (3.8)$$

Это уравнение, сыгравшее выдающую роль в развитии химической кинетики, было впервые получено М. Траутцем (Германия) в 1916 г. и независимо У. Льюисом (Англия) в 1918 г., хотя и отличным от изложенного способом, поэтому оно носит имя обоих ученых – уравнение Траутца-Льюиса. Значение уравнения Траутца-Льюиса состояло, прежде всего, в том, что оно указало реальный, хотя и полуэмпирический, путь теоретического расчета скоростей химических реакций на основе молекулярных постоянных реагирующих частиц – их размеров и масс.

Физический смысл предэкспоненциального множителя согласно теории активных столкновений

Важным для развития теоретических представлений в химической кинетике было то обстоятельство, что Траутцу и Льюису удалось не только ввести больцмановский множитель, но и впервые правильно объяснить влияние температуры на предэкспоненциальный множитель и раскрыть его физический смысл.

По уравнению Аррениуса: $K = A_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$. Сравнение этой зависимости с уравнением константы скорости:

$$K = N_A \cdot d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{1/2} e^{-E/RT} \text{ показывает, что}$$

$$A_0 = N_A \cdot d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.9).$$

Теория активных столкновений раскрывает физический смысл предэкспоненциального множителя как функции общего числа столкновений в единице объема в единицу времени, т.е.

$A_0=f(Z_0)$, так как $Z_0 = N_A \cdot d_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$ – общее число столкно-

вений согласно молекулярно-кинетической теории газов,

а $Z_a = Z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ – активные столкновения.

3.1.2. Стерический фактор

Многочисленные расчеты константы скоростей различных химических реакций на основе уравнения Траутца-Льюиса выявили различия между теоретическими и расчетными величинами этих параметров. Кроме того, обнаружилось, что, чем сложнее устроены молекулы реагирующих частиц, тем сильнее отличались результаты теории и практики. Для устранения несоответствия расчетной константы скорости и опытной был введен стери-

ческий фактор – P . С учетом этого: $K = PZ_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = A_0 e^{-\frac{E}{RT}}$

из чего следует, что $A_0 = (P, Z_0)$, т.е. предэкспоненциальный множитель по ТАС зависит не только от общего числа столкновений, но и от величины стерического фактора; P – это мера расхождения теоретической и практической констант скорости. Кроме

того, A_0 зависит от $T^{1/2}$, а константа скорости – от $e^{-\frac{E}{RT}}$ и $T^{1/2}$. Из этого следует, что ТАС более подробно показано влияние температуры на скорость химической реакции.

3.1.3. Истинная и кажущаяся энергия активации

Согласно ТАС $K = Z_0 e^{-\frac{E}{RT}} = CT^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$. В этом уравнении энергия активации – истинная (теоретическая), Z_0 – число активных столкновений при $C=1$. В уравнении Аррениуса: $K = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$, энергия активации – кажущаяся (опытная).

Для установления взаимосвязи между истинной и кажущейся энергиями активации логарифмируют уравнение: $K = CT^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ и получают $\ln k = \ln C + \frac{1}{2T} - \frac{E}{RT}$, а дифференцирование этого выражения по температуре дает:

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

Сравнение его с уравнением Аррениуса в дифференциальном виде: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$ устанавливает, что

$$E_a = E + \frac{1}{2}RT \text{ или } E = E_a - \frac{1}{2}RT. \quad (3.10)$$

Последнее уравнение показывает, что E_a не зависит от T , а истинная энергия активации – зависит. Истинная энергия активации – это динамическая величина, ее нельзя найти на основании зависимости $\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в отличие от опытной энергии активации (E_a).

Преимущества ТАС:

- а) ввела понятие об активных столкновениях и энергии активации E_a ;
- б) объяснила влияние температуры на скорость химической реакции;
- в) раскрыла физический смысл предэкспоненциального множителя (A_0).

Недостатки ТАС:

- а) частицы рассматриваются в виде шариков, между ними происходят механические столкновения;
- б) не объясняет кинетики медленных и быстрых реакций;

в) применима только к бимолекулярным реакциям.

Все отмеченные выше недостатки и трудности простой теории активных столкновений связаны с большим количеством приближений и допущений, которые были использованы в модели жестких сфер, но далеко не адекватно передавали реальные свойства реагирующих частиц. Это, однако, не означает, что теория столкновений неверна в принципе и ее нельзя использовать для кинетических исследований химических реакций.

3.1.4. Применение ТАС к мономолекулярным реакциям.

Гипотеза Линдемана

В истории химической кинетики мономолекулярные реакции занимают особое место. Мономолекулярными называют реакции, в которых химическое превращение претерпевает лишь только одно вещество со скоростью, пропорционально его концентрации. Пропорциональность скорости реакции концентрации вещества для таких реакций не может быть объяснена с точки зрения теории активных столкновений. Это связано с тем, что появление молекул с энергией, большей по сравнению со средней, происходит в результате энергообмена при соударении частиц, т.е. скорость реакции должна быть в таком случае пропорциональна квадрату их концентрации. Возникает вопрос о природе активации частиц в таких реакциях.

В кинетике мономолекулярных реакций самым дискуссионным вопросом был способ активации частиц. В связи с разразившейся дискуссией по поводу механизма активации в этих реакциях Ж. Перрен в 1919 году высказал гипотезу о том, что молекулы в таких реакциях получают дополнительную энергию в виде излучения от нагретых стенок реакционного сосуда. Позднее, в 1921 году в Лондоне на заседании Фарадеевского общества профессор Оксфордского университета Ф. Линдеман, выступая с критикой теории Перрена, предложил свою оригинальную гипотезу о путях активации частиц в мономолекулярных реакциях. А несколькими днями позже, в начале октября 1921 года Й. Христиансен в Копенгагене защищал докторскую диссертацию, в которой он высказал совершенно аналогичные предположения, касающиеся механизма мономолекулярных реакций. Но истории

было угодно распорядиться так, что теория, на которой базируются все современные представления о мономолекулярных реакциях, получила имя только одного ученого – теории Линдемана.

В основе гипотезы Линдемана лежит предположение о том, что первой стадией этих реакций является не химическая реакция, а бимолекулярное столкновение А с любой частицей (с инертным газом, продуктом реакции, и с другой молекулой А), которое при благоприятных обстоятельствах приводит к ее активации, т.е. приобретению энергии, достаточной для перехода через потенциальный барьер. Образование продукта реакции происходит не сразу, а идет во времени, т.е. между соударениями есть промежуток времени, в течение которого происходит концентрирование энергии в небольшом объеме молекулы, это предшествует переходу молекул в возбужденное состояние.

При этом возбужденная молекула может столкнуться с другой молекулой и в результате дезактивироваться либо данное столкновение приведет к образованию продукта реакции. Теория активных столкновений в некоторых случаях может быть использована для мономолекулярных реакций в газовой фазе, согласно которой, в соответствии с гипотезой Линдемана, мономолекулярное превращение в этих условиях является сложным процессом, состоящим из предварительной бимолекулярной стадии активации и только затем мономолекулярного превращения активных частиц в продукт реакции.

Рассмотрим это количественно.

На первой стадии: $A+A \rightarrow A^*+A$ – процесс активации, и ее скорость определяется следующим уравнением:

$$W_a = K_a [A]^2. \quad (3.11)$$

На второй стадии: $A^*+A \rightarrow A+A$ – процесс дезактивации,

$$W_o = K_o [A^*][A]. \quad (3.12)$$

На третьей стадии: $A^* \rightarrow B$ – процесс гибели активных модификаций, переход их в продукты реакции, т.е. химическая реакция, скорость которой будет зависеть только от концентрации активной модификации и определяется по уравнению:

$$W_p = K_p [A^*]. \quad (3.13)$$

В общем случае скорость процесса в целом будет зависеть от общего числа активных частиц:

$$W_{общ} = K [A^*], \quad (3.14)$$

где K – константа скорости суммарной реакции.

Для анализа этой зависимости используем метод стационарных концентраций (МСК): $\frac{dc_{A^*}}{dt} = 0$ и запишем скорость, изменяя концентрации активных частиц A^* :

$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = K_a [A]^2 - K_o [A^*] \cdot [A] - K_p [A^*] = 0. \quad (3.15)$$

Из уравнения (15) найдем концентрацию активных частиц и подставим в уравнение (3.14):

$$[A^*] = \frac{K_a [A]^2}{K_o [A] + K_p}, \quad W_{общ} = \frac{K K_a [A]^2}{K_o [A] + K_p}. \quad (3.16)$$

Проанализируем уравнение (3.16). Рассмотрим мономолекулярную реакцию в газовой фазе:

а) при низких давлениях произведением $K_o [A]$ можно пренебречь, так как процесс дезактивации будет маловероятным и $K_o \ll K_a, K_p$, и тогда $W_{общ} = K [A]^2$, т.е. порядок реакции равен двум ($n=2$);

б) при высоких давлениях вклад K_p мал, поэтому

$$W_{\text{общ}} = \frac{KK_A[A]^2}{K_o[A]} = K[A], \text{ т.е. } n=1.$$

Наблюдаемые на практике изменения порядков реакции мономолекулярной реакции до единицы при увеличении давления, а при низких давлениях до двух были хорошо обоснованы таким образом теорией Линдемана. Из этого следовало, что теория активных столкновений в некоторых случаях может быть использована для мономолекулярных реакций, протекающих в газовой фазе.

Таким образом, схема Линдемана предполагала единый для всех химических реакций с термическим характером активации путь приобретения реагентами избыточной энергии через бимолекулярные столкновения, и в этом состоял ее первый важнейший результат. Во-вторых, она вполне естественным путем объясняла, почему в мономолекулярных реакциях при варьировании давления в реакционной системе наблюдается изменение кинетического порядка.

3.2. Теория активированного комплекса (ТАК), или теория переходного состояния

Одной из распространенных современных теорий в химической кинетике является теория активированного комплекса (ТАК), или теория переходного состояния. Теория была разработана в 1935 году Г. Эйрингом и независимо от него М. Эвансом и М. Поляни. Она была огромным шагом вперед по сравнению с предшествующими теоретическими гипотезами и объяснениями в химической кинетике. Во-первых, она выработала общий подход к количественному описанию элементарного акта. Во-вторых, теория указала путь, по крайней мере, принципиального полного расчета абсолютных величин констант скорости химических реакций только на основе данных о строении реагирующих веществ. Поэтому эту теорию иногда называют теорией абсолют-

ных скоростей. В 1995 году, выступая на конференции, посвященной 60-летию теории переходного состояния, известный физико-химик Р. Маркус сказал об этой теории: «Она мало что дала для количественных расчетов скоростей химических реакций, но выработанные ею понятия и подходы стали поистине универсальным языком современной химии».

Основная идея теории активированного комплекса состоит в том, что образование продуктов реакции идет через стадию постепенного изменения межатомных расстояний в исходных молекулах. Это приводит к образованию промежуточного активированного комплекса и постепенной перестройке химических связей, при которой старые связи разрушаются, а новые образуются. Согласно теории переходного состояния реакцию $A+BC \rightleftharpoons AB+C$ нужно записывать: $A+BC \rightleftharpoons [ABC]^* \rightleftharpoons AB+C$.

При сближении А к ВС происходит ослабление связи ВС и появление новой связи АВ. Это приводит к тому, что до образования продукта реакции АВ и С образуется комплекс $[ABC]^*$, который затем и распадается на продукты реакции. Основное уравнение ТАК для расчета константы скорости при этом может быть выведено несколькими способами, но в основе их подходов лежат четыре основных постулата, которые формулируются принципом движения фигуративной точки по поверхности потенциальной энергии.

3.2.1. Поверхность потенциальной энергии реакции

В процессе сближения реагирующих молекул изменяется расстояние между А-В и В-С и соответственно их потенциальная энергия. Если изобразить графическую зависимость изменения расстояний АВ и ВС и третью зависимость изменения соответственно потенциальной энергии частиц (рисунки 3.1, 3.2), то получится трехмерное приближение, и если провести проекцию на изоэнергетическую линию ($E_{потенц} = const$), то можно получить поверхность потенциальной энергии реакции $A+BC \rightarrow AB+C$, рисунок 3.1.

На энергетической карте можно выделить долину P_1 , в которой система $A+BC$ находится до реакции, и долину P_2 , в которой находятся $AB+C$, образующиеся после реакции. Для перехода системы из P_1 в P_2 она должна преодолеть энергетический барьер и

пойти через наиболее выгодный энергетический путь, т.е. через ложбину Р. Точка Р и рядом находящиеся участки – это область существования промежуточного активированного комплекса, который отличается неустойчивостью по сравнению с молекулами в долине P_1 и P_2 .

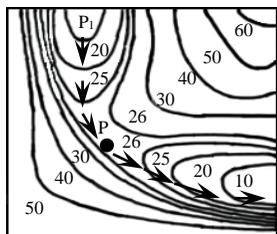


Рисунок 3.1. Карта поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для трехатомной системы $A+BC \rightarrow AB+C$

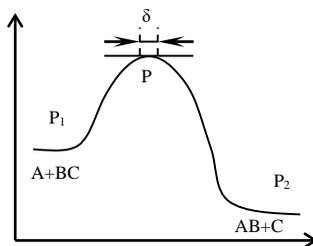


Рисунок 3.2. Профиль изменения потенциальной энергии или координата реакции $A+BC \rightarrow AB+C$

Активированный комплекс обладает дополнительными степенями свободы, чем молекулы, находящиеся в P_1 и P_2 , и поэтому, совершив половину колебаний, он скатывается по энергетической диаграмме с P в P_2 , распадаясь на продукты реакции. Разность потенциальной энергии между P_1 и P равна энергии активации (E_a), обладая которой, молекулы в состоянии преодолеть потенциальный барьер и перейти в конечные продукты. Это хорошо видно из профиля этой реакции, рисунок 3.2. Теперь, когда раскрыли физический смысл поверхности потенциальной энергии (ППЭ), химическая реакция атома A и двухатомной молекулы BC может быть представлена как движение фигуративной точки по этой поверхности. Поскольку ППЭ не имеет пересечений сама с собой, то каждая ее точка соответствует некоторому определенному и конечному значению потенциальной энергии U , которая является непрерывной и однозначной функцией межъядерных расстояний $A-C$ и $A-B$. Вполне очевидно, что на данной ППЭ каждая индивидуальная пара реагирующих частиц $A + BC$ движется по своей траектории, заданной начальными условиями. Поэтому на этой поверхности появляется множество (порядка 10^{23})

разных траекторий, причем не только реакционных, но и «возвратных» в исходные состояния. В тоже время и для реакционных траекторий вероятность превращения реагентов в продукты далеко не одинакова. Она максимальна, когда траектория фигуративной точки проходит по дну долины реагентов через перевальную точку Р и по дну долины продуктов АВ и С. Это особая траектория, соответствующая минимальному изменению потенциальной энергии, обозначается как *путь реакции*. Когда система А + ВС, двигаясь вдоль пути реакции, оказывается в непосредственной близости от точки Р на ППЭ, она приобретает конфигурацию, где уже не существует исходной молекулы ВС, но еще и нет молекул АВ. Атом В в этой конфигурации в равной степени принадлежит и атому С и атому А. Это состояние, в котором межатомные расстояния близки друг к другу, называется *переходным*, а ядерная конфигурация – *активированным комплексом*.

Полная энергия частиц

Важнейшей характеристикой любой частицы является ее энергетическое состояние. Полную энергию любой частицы (E_n) можно представить в виде суммы: $E_n = E_{пот.} + E_{кол.} + E_{пост.} + E_{вр.}$, где $E_{пот.} = E_{яд.вр.} + E_{электр.}$, где $E_{пот.}$ – потенциальная энергия частиц, $E_{кол.}$, $E_{пост.}$, $E_{вр.}$ – энергии колебательного, поступательного, вращательного движения, сумма которых представляет кинетическую энергию частиц, $E_{яд.вр.}$, $E_{электр.}$ – энергии ядерного и электронного вращений.

При движении молекул в акте химического взаимодействия сначала растет энергия кинетического движения ($E_{кинет.}$), а затем на определенном отрезке пути увеличивается потенциальная энергия ($E_{пот.}$): $E_{пот.} > E_{кинет.}$, на конечном этапе вся кинетическая энергия переходит в потенциальную, которая и характеризует ход и координату реакции согласно теории переходного состояния.

3.2.2. Основные постулаты теории активированного комплекса

При выводе основного уравнения ТАК используются следующие постулаты:

1. Молекулярная система, движущаяся по ППЭ в направлении продуктов реакции и достигнув седловой точки (Р), не

может вернуться обратно в исходное состояние – она неизбежно должна перейти в долину продуктов реакции.

2. Движение молекулярной системы по пути реакции и через перевальную точку Р на ППЭ может быть описано в терминах классической механики без учета квантовых эффектов.

3. Молекулярная система двигается по ППЭ адиабатически, т.е. без перехода на другую поверхность потенциальной энергии.

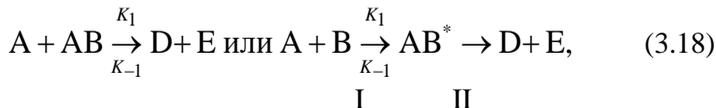
4. Химическая реакция протекает без нарушения равновесного распределения молекул реагентов по энергиям, поэтому концентрация активированного комплекса может быть выражена через термодинамическую константу равновесия между этим комплексом и реагентами.

Основы теории активированного комплекса

Согласно теории переходного состояния скорость химической реакции – это скорость прохождения активированного комплекса через потенциальный барьер. Скорость реакции пропорциональна концентрации активированного комплекса или числу активированных комплексов, пересекающих вершину потенциального барьера в единицу времени, в единице объема, и обратно пропорциональна времени их жизни:

$$W = \frac{d[AB^*]}{dt}. \quad (3.17)$$

Рассмотрим реакции в общем виде:



где $[AB^*]$ – концентрация активированного комплекса, находящегося в равновесии с исходными веществами и продуктами реакции, K_1 и K_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакций.

Согласно принципу независимости протекания элементарных реакций, к каждой из стадий можно применить законы формальной кинетики с одной стороны и с другой – между исходными

реагентами и активированным комплексом устанавливается квазиравновесное состояние (уравнение (3.2)). Это означает, что скорости прямой и обратной реакций на первой стадии (I) велики, а общая скорость процесса определяется скоростью второй стадии (II). На основании этого уравнения скорость реакции в общем виде запишем в форме:

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = K_1[A][B] - K_{-1}[AB^*]. \quad (3.19)$$

При равновесии скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции и тогда

$$K_1[A][B] = K_{-1}[AB^*] \text{ или } \frac{K_1}{K_{-1}} = \frac{[AB^*]}{[A] \cdot [B]} = K^*, \quad (3.20)$$

где K^* – константа равновесия реакции образования промежуточного активного комплекса. Из уравнения (4) находим:

$$K_1 = K_{-1}K^*. \quad (3.21)$$

Если образуется $[AB^*]$, то он будет переходить в продукт реакции, при этом старые связи будут разрушаться с частотой ее колебаний (ν) в направлении распада активированного комплекса.

Это частота колебания и будет соответствовать константе скорости (K_{-1}) распада активированного комплекса. Тогда из уравнения $h\nu = k_B T$, где k – константа Больцмана, h – постоянная Планка, можно получить выражение для константы скорости распада AB^* :

$$\nu = \frac{kT}{h} = K_{-1}, \quad (3.22)$$

ей соответствует размерность частоты колебания. Уравнение (3.21), с учетом уравнения (3.22), можно записать:

$$K_1 = \frac{k_B T}{h} \cdot K^* . \quad (3.23)$$

Последнее уравнение является основным уравнением в теории активированного комплекса или теории абсолютных скоростей и может быть использовано только для химических реакций, протекающих в адиабатических условиях.

Адиабатическими называются такие условия, при которых протекание химических реакций *не сопровождается переходом электронов* из одного состояния в другое, например, из основного электронного состояния в возбужденное. Только при неизменности электронного состояния потенциальную энергию системы можно представить как однозначную функцию координат ядер.

Основные задачи теории абсолютных скоростей

В упрощенной форме проблема вычисления абсолютных скоростей реакций состоит из двух независимых задач – *вычисления энергии активации и вычисления фактора частоты (A_0)*. Для решения первой задачи необходим расчет поверхности потенциальной энергии реагирующей системы, осуществление которого принципиально возможно *на основе квантовой механики*. Для решения второй задачи используется метод статистической термодинамики.

Эффективная скорость перехода активированного комплекса

Согласно теории активированного комплекса $K_1 = \frac{k_B T}{h} \cdot K^* .$

$$= \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{[AB^*]}{[A] \cdot [B]} = \quad \text{или} \quad K_1 \cdot [A] \cdot [B] = \frac{k_B T}{h} \cdot [AB^*], \quad \text{а это}$$

выражение равно скорости реакции.

Если концентрация активированного комплекса $[AB^*]=1$, то скорость реакции равна $\frac{k_B T}{h}$. Этот множитель получил название

эффективной скорости перехода активированных комплексов через энергетический барьер. Он является универсальной функцией для любого типа реакций и имеет размерность частоты: (Дж/К)/ (Дж/К·с) = с⁻¹, зависит только от температуры.

Трансмиссионный коэффициент

В уравнение теории активированного комплекса вводится добавочный множитель χ , называемый трансмиссионным коэффициентом или коэффициентом прохождения: $K_1 = \chi \cdot \frac{k_B T}{h} \cdot K^*$.

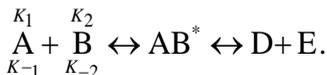
Множитель χ был введен для учета вероятности того, что каждый активированный комплекс должен переходить в продукт реакции. Если $\chi=1$, то каждый активированный комплекс переходит в продукт реакции, а если $\chi \neq 1$, то имеются отклонения от общего хода реакции.

Для некоторых реакций, где облегчен процесс превращения активированного комплекса в исходные продукты, $\chi < 1$. Значительные отклонения трансмиссионного коэффициента от единицы, т.е. $\chi \ll 1$ наблюдаются при не адиабатических условиях. Трансмиссионный коэффициент может быть равен нулю, например, когда в газовой фазе сталкиваются два атома, то активированный комплекс образуется практически при каждом столкновении, но при этом он все еще сохраняет энергию исходных атомов и поэтому разрушается при первом же колебании.

Наблюдаются также случаи, когда $\chi > 1$. Эти процессы возможны в случае туннельных переходов, когда система переходит не через вершину энергетического барьера, а сквозь него. Обычно туннельные переходы наблюдаются в реакциях переноса электрона, но они очень редки для обычных химических реакций, включающих разрыв химической связи.

Основное уравнение ТАК для расчета константы скорости может быть выведено несколькими способами. Наиболее доступное и понятное решение этого уравнения с точки зрения метода стационарных концентраций Боденштейна предложено авторами

учебного пособия. Для этого рассмотрим ниже приведенную реакцию с учетом квазиравновесного состояния:



Так как время жизни активированного комплекса очень мало, то можно считать, что ее концентрация стационарна во времени, как в случае с радикалами. Тогда изменение концентрации промежуточного активного комплекса во времени можно записать как:

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = K_1[A][B] - K_2[AB^*], \quad (3.24)$$

где K_1 – константа скорости образования промежуточного активированного комплекса, K_2 – константа распада комплекса в продукты реакции. В состоянии квазиравновесия скорости появления и исчезновения промежуточного активированного комплекса

будут равны, т.е. $\frac{d[AB^*]}{dt} = 0$ или $K_1[A][B] = K_2[AB^*]$, откуда

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[AB^*]}{[A] \cdot [B]} = K^*. \quad (3.25)$$

Из уравнения (3.25) запишем: $K_1 = K_2 K^*$. Константу скорости распада промежуточного активированного комплекса можно считать как частоту разрыва связи в комплексе, которая приводит к образованию продуктов реакции, и основное уравнение теории активированного комплекса идентично уравнению (3.23):

$$K_1 = \frac{k_B T}{h} \cdot K^*$$

3.2.3. Статистический аспект теории активированного комплекса

В теории активированного комплекса (или теории переходного состояния) элементарную реакцию представляют как мономолекулярный распад активированного комплекса по схеме: реагенты \leftrightarrow акт комплекс \rightarrow продукты.

Предполагается, что между реагентами и активированным комплексом существует квазиравновесие. Константу скорости мономолекулярного распада рассчитывают методами статистической термодинамики, представляя распад как одномерное поступательное движение комплекса по координате реакции.

Основное уравнение теории активированного комплекса наиболее часто встречается, как было установлено ранее, в общем виде как:

$$K(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot K_C^\ddagger, \quad (3.26)$$

где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹ – постоянная Больцмана, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, K_C^\ddagger – константа равновесия образования активированного комплекса, выраженная через молярные концентрации (в моль·л⁻¹).

В статистическом подходе константу равновесия выражают через суммы по состояниям:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q_{pear}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right), \quad (3.27)$$

где Q^\ddagger – полная сумма по состояниям активированного комплекса, Q_{pear} – произведение полных сумм по состояниям реагентов, E_0^\ddagger – энергия активации при абсолютном нуле, $T=0$.

Полные суммы по состояниям обычно разлагают на сомножители, соответствующие отдельным видам движения молекул: поступательному, электронному, вращательному и колебательному:

$$Q = Q_{\text{пост}} \cdot Q_{\text{эл}} \cdot Q_{\text{вр}} \cdot Q_{\text{кол}}. \quad (3.28)$$

Поступательная сумма по состояниям

Поступательная сумма по состояниям для частицы массой m равна:

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi m k_{\text{B}} T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (3.29)$$

Эта поступательная сумма имеет размерность (объем)⁻¹, т.к. через нее выражаются концентрации веществ.

Электронная сумма по состояниям

Электронная сумма по состояниям при обычных температурах, как правило, постоянна и равна вырожденности основного электронного состояния: $Q_{\text{эл}} = g_0$.

Вращательная сумма по состояниям

Вращательная сумма по состояниям для двухатомной молекулы равна:

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 \mu r^2 k_{\text{B}} T}{\sigma h^2}, \quad (3.30)$$

где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведенная масса молекулы, r – межъядерное

расстояние, $\sigma=1$ для несимметричных молекул АВ и $\sigma=2$ для симметричных молекул А₂. Для линейных многоатомных молекул вращательная сумма по состояниям пропорциональна T , а для нелинейных молекул – $T^{3/2}$. При обычных температурах вращательные суммы по состояниям имеют порядок 10^1 - 10^2 .

Колебательная сумма по состояниям

Колебательная сумма по состояниям молекулы записывается как произведение сомножителей, каждый из которых соответствует определенному колебанию:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^n \left(1 - \exp \left[-\frac{hc\nu_i}{k_B T} \right] \right)^{-1}, \quad (3.31)$$

где n – число колебаний (для линейной молекулы, состоящей из N атомов, $n=3N-5$, для нелинейной молекулы $n=3N-6$), $c = 3 \cdot 10^{10}$ см \cdot с $^{-1}$ – скорость света, ν_i – частоты колебаний, выраженные в см $^{-1}$. При обычных температурах колебательные суммы по состояниям очень близки к 1 и заметно отличаются от нее только при условии: $T > \nu$. При очень высоких температурах колебательная сумма для каждого колебания прямо пропорциональна температуре:

$$Q_i \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{k_B T}{hc\nu_i}. \quad (3.32)$$

Отличие активированного комплекса от обычных молекул

Отличие активированного комплекса от обычных молекул состоит в том, что он имеет на одну колебательную степень свободы меньше, а именно: то колебание, которое приводит к распаду комплекса, не учитывается в колебательной сумме по состояниям.

3.2.4. Термодинамический аспект теории активированного комплекса

В термодинамическом подходе константу равновесия выражают через разность термодинамических функций активированного комплекса и исходных веществ. Для этого константу равновесия, выраженную через концентрации, переводят в константу, выраженную через давления. Последняя константа, как известно, связана с изменением энергии Гиббса в реакции образования активированного комплекса:

$$K_p^\ddagger = \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right). \quad (3.33)$$

Для мономолекулярной реакции, в которой образование активированного комплекса происходит без изменения числа частиц, $K_C^\ddagger = K_P^\ddagger$ и константа скорости выражается следующим образом:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right). \quad (3.34)$$

Энтропийный множитель $\exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right)$ иногда интерпретируют как стерический множитель P из теории активных столкновений.

Уравнения для константы скорости бимолекулярной реакции в газовой фазе

Для бимолекулярной реакции, протекающей в газовой фазе, в эту формулу добавляется множитель RT/p^0 (где $p^0 = 1 \text{ бар} = 100 \text{ кПа}$), который нужен:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^0} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right). \quad (3.35)$$

Уравнения для константы скорости бимолекулярной реакции в растворе

Для бимолекулярной реакции в растворе константу равновесия K_C^\ddagger выражают через энергию Гельмгольца образования активированного комплекса:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}\right). \quad (3.36)$$

Уравнение для константы скорости моно- и бимолекулярных реакций в общем виде

Для мономолекулярной реакции в растворах $E_a = \Delta H^* + RT$, для бимолекулярной – $E_a = \Delta H^* + 2RT$, но для большинства реакции – $E_a \approx \Delta H^*$ и тогда уравнение в общем виде будет:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{E_a}{RT}} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}. \quad (3.37)$$

Физический смысл предэкспоненциального множителя согласно теории активированного комплекса

Сравнивая уравнение для константы скорости теории переходного состояния в общем виде (3.37) с уравнением Аррениуса

$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$, можно определить физический смысл предэкспоненциального множителя (A_0), как:

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}}, \quad (3.38)$$

т.е. A является функцией энтропии активации. Это уравнение позволяет определить ΔS^* :

$$\ln A = \ln \frac{k_B T}{h} + \frac{\Delta S^*}{R}. \quad (3.39)$$

Структура активированного комплекса

По величине энтропии активации (ΔS^*) можно судить о структуре активированного комплекса:

а) $\Delta S^* < 0$ – структура комплекса более компактная, жесткая по сравнению с исходными молекулами;

б) $\Delta S^* > 0$ – структура комплекса более свободная, «рыхлая», чем у исходных реагентов.

Из термодинамического аспекта теории активированного комплекса следует, что изменение термодинамических функций при переходе системы из состояния, соответствующего исходным реагентам, в состояние активированного комплекса, достаточно однозначно характеризуют те конкретные процессы перестройки ее атомно-молекулярной структуры, которые обычно включают в понятие химической реакции.

∴ Вопросы и задания

1. Объясните, почему методы статистической термодинамики применимы для вывода основного уравнения теории активированного комплекса.
2. Проведите сопоставительный анализ основных недостатков и достоинств теории активных столкновений и переходного состояния.
3. Обоснуйте возможность применения теории активных столкновений для описания кинетики мономолекулярной газовой реакции.
4. Приведите вывод уравнения взаимосвязи энтальпии образования активированного комплекса и энергии активации химической реакции на основе теории переходного состояния.
5. Какова природа предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса с позиций теории активных столкновений и теории переходного состояния?

📖 Литература

1. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Изд. «Экзамен», 2006. – 416 с.
2. Пурмаль А.П. А, Б, В... химической кинетики. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 277 с.
3. Практическая химическая кинетика / под ред. М.Я. Мельникова. – М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова и С.-Петербургского университета, 2006. – 590 с.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: «Высшая школа», 2003. – 527 с.
5. Семиохин И.А., Страхов Б.В., Осипов А.И. Кинетика химических реакций. – М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 1995. – 351 с.
6. Семиохин И.А. Сборник задач по химической кинетике. – М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. – 89 с.
7. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов / В.В. Еремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. – М.: Издательство «Экзамен», 2005. – 480 с.

4.1. Скорость электрохимической реакции

Электрохимическая реакция является разновидностью гетерогенной реакции, так как протекает на границе двух фаз «металл – раствор электролита» и подчиняется законам химической кинетики. Но особенностью электрохимической реакции является то, что она проводится в электролитической ячейке или в электрохимической системе. Сама электрохимическая система может быть двух видов: работающая по принципу электролизера (электролизная ванна) или как источник тока (гальванический элемент, топливный элемент). Независимо от типа электрохимической системы, на катоде идут процессы катодного восстановления, а на аноде – процессы анодного окисления. Оба процесса строго сбалансированы и соблюдается принцип электронейтральности. Но знаки катода и анода будут разными. В процессе электролиза электрод, присоединенный к положительному полюсу источника тока, называется анодом, а к отрицательному полюсу – катодом.

В гальваническом элементе: положительный полюс – катод, а отрицательный полюс – анод.

Обычно скорость электрохимической реакции на электроде характеризуется силой пропускаемого через электрод тока, отнесенного к единичной поверхности электрода, т.е. плотностью тока:

$$i = \frac{I}{S}, \quad (4.1)$$

где i – плотность тока, А/см² (или А/дм², А/м²); I – сила тока, в амперах; S – поверхность раздела электрод-раствор, см², дм², м².

На основе закона Фарадея можно показать, что скорость электрохимической реакции определяется силой тока, или, более правильно, плотностью тока. Для этого запишем, что

$$Q = nFm, \quad (4.2)$$

где Q – количество пропущенного электричества; m – масса вещества; n – число электронов; $F = 96485$ Кл·моль⁻¹ – постоянная Фарадея.

Разделим обе части уравнения (4.2) на S и возьмем производную по времени (при $S = \text{const}$).

$$\frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = nF \frac{1}{S} \frac{dm}{dt}. \quad (4.3)$$

По определению $\frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = i$; $\frac{1}{S} \frac{dm}{dt} = w$ – скорость гетерогенной реакции, то из соотношения (4.3) получим:

$$I = nFw. \quad (4.4)$$

Из уравнения (4.4) следует, что плотность тока в электродных реакциях служит мерой скорости протекающих на них процессов.

Уравнение (4.4) является общим уравнением электрохимической кинетики, но в каждом конкретном случае, в зависимости

от природы лимитирующей стадии, оно имеет определенную разновидность.

Любой электрохимический процесс состоит из нескольких стадий:

- а) диффузия частиц к поверхности электрода;
- б) собственно сама электрохимическая реакция;
- в) отвод продуктов реакции с поверхности электрода в объем раствора.

Кроме этих стадий могут быть и другие: сопутствующие или параллельные основной электрохимической реакции либо последующие и т.д.

Каждая из них может быть лимитирующей и влиять на общую скорость электродного процесса. Если лимитирующей является стадия массопереноса: а) и в) стадии, то электрохимическая реакция протекает в диффузионном режиме, а если сама электрохимическая реакция – то ей соответствует кинетический режим.

Для кинетического анализа электрохимической реакции при диффузионном режиме используют уравнение Фика:

$$i = nFD \left(\frac{dx}{dt} \right), \quad (4.5)$$

где D – коэффициент диффузии; $\left(\frac{dx}{dt} \right)$ – изменение концентрации потенциал определяющих частиц.

При кинетическом режиме протекания электрохимической реакции скорость зависит от соотношения констант скоростей. Рассмотрим простейший случай, когда площадь электрода постоянная, т.е. $S=1$. Пусть на электроде протекает только одна реакция:



Тогда скорость прямой реакции $\vec{w} = k_1 C_{Ox}$, а скорость обратной реакции $\vec{w} = k_2 C_{Red}$.

С другой стороны, используя уравнение (4.4) можно записать:

$$\vec{i} = nFk_1C_{ox}; \quad \vec{i} = nFk_2C_{Red}.$$

Общая скорость обратимой электродной реакции

$$i_{общ} = \vec{i} - \vec{i} \quad (4.6)$$

или

$$i_{общ} = nF(k_1C_{ox} - k_2C_{Red}), \quad (4.7)$$

k_1 и k_2 – константы скорости электрохимической реакции, которые зависят от энергии активации прямой и обратной реакций. В общем виде:

$$k_1 = k_1^0 e^{\frac{-\alpha nF \Delta Y_k}{RT}} \quad (4.8)$$

$$k_2 = k_2^0 e^{\frac{+\beta nF \Delta Y_a}{RT}}, \quad (4.9)$$

где α , β – числа переноса электрона в катодном и анодном направлениях соответственно; ΔY_k , ΔY_a – изменение значения (поляризация) электродного потенциала соответственно катодного и анодного процессов.

С учетом уравнений (4.8) и (4.9) можно переписать уравнение (4.7):

$$i_{общ} = nFk_1^0 e^{\frac{-\alpha nF \Delta Y_k}{RT}} C_{ox} - nFk_2^0 e^{\frac{\beta nF \Delta Y_a}{RT}} C_{Red}. \quad (4.10)$$

Уравнение (4.10) – общее уравнение процесса ионизации для катодного процесса, а для анодного процесса это уравнение имеет вид:

$$i_{\text{общ}} = nFk_2^0 e^{\frac{\beta nF \Delta Y_a}{RT}} C_{\text{Red}} - nFk_1^0 e^{\frac{-\alpha nF \Delta Y_k}{RT}} C_{\text{ox}}. \quad (4.11)$$

Для катодного процесса вклад со стороны анодного процесса можно пренебречь, а для анодного – вклад катодного процесса и поэтому из уравнений (4.10) и (4.11) можно записать:

$$i_k = nFk_1^0 e^{\frac{-\alpha nF \Delta Y_k}{RT}} C_{\text{ox}} \quad (4.12)$$

$$i_a = nFk_2^0 e^{\frac{\beta nF \Delta Y_a}{RT}} C_{\text{Red}}. \quad (4.13)$$

Величина $nFk_1^0 C_{\text{ox}} = i_0 = nFk_2^0 C_{\text{Red}}$, где i_0 – ток обмена.

При *равновесном потенциале* на электроде устанавливается динамическое равновесие и через электроды протекают два противоположных тока (катодный и анодный) одинаковой величины. Этот ток называют током обмена $i_0 = \vec{i}_p = \vec{i}_p$.

Ток обмена – это количество электричества, участвующего в электродной реакции в единицу времени при равновесном потенциале.

С учетом тока обмена скорость электрохимической реакции при кинетическом режиме записывается в общем виде:

$$i_k = i_0 e^{\frac{-\alpha nF \Delta Y_k}{RT}} \quad (4.14)$$

$$i_a = i_0 e^{\frac{+\beta nF \Delta Y_a}{RT}}. \quad (4.15)$$

4.2. Электродная поляризация, виды поляризации

Электродная поляризация – это отклонение значения электродного потенциала от равновесного при пропускании через электрохимическую систему постоянного электрического тока.

В электрохимии существуют понятие об идеально не поляризуемых и поляризуемых электродах.

Если пропускаемый через электрохимическую систему постоянный ток расходуется только на электрохимическую реакцию и не нарушает строение двойного электрического слоя, то такие электроды называют идеально *не поляризуемыми*.

Если же пропускаемый ток расходуется на изменение строения двойного электрического слоя и самой электрохимической реакции, то такие электроды называются *поляризуемыми*.

В общем случае – все электроды подвергаются в той или иной степени поляризации.

Зависимость значения электродного потенциала от величины пропускаемого тока (i) называют поляризационной кривой (рисунок 4.1).

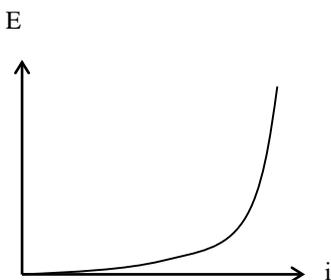


Рисунок 4.1. Общий вид поляризационной кривой

Если поляризации подвергается катод, то этот процесс называют катодной поляризацией, и значение электродного потенциала смещается в более отрицательную область потенциалов и поляризация $\Delta Y_k = E_p - E_i$.

Если поляризации подвергается анод, то это анодная поляризация и потенциал смещается в более положительную область: $\Delta Y_a = E_i - E_p$.

Поляризация очень сильно зависит от плотности тока, и чем выше i , тем выше η .

Любой электродный процесс состоит из нескольких стадий:

1. Транспорт потенциал определяющих частиц к поверхности электрода или продуктов реакции в объем раствора.
2. Собственно электрохимическая реакция разряда или ионизации.
3. Фазовые превращения (появление новой твердой или газовой фазы и т.д.).
4. Предшествующие или последующие химические реакции основному электродному процессу.

Каждая из этих стадий может быть лимитирующей и в целом поляризацию связывают с тормозящим эффектом самой медленной стадии. В зависимости от этих стадий различают четыре вида поляризации:

1. Концентрационная или диффузионная поляризация, если лимитирующей стадией является транспорт частиц, ее обозначают η_d .
2. Электрохимическая поляризация, если лимитирующая стадия сама электрохимическая реакция η_e .
3. Фазовая поляризация, если медленная стадия образования новой фазы, η_f .
4. Реакционная поляризация, если медленной стадией являются какие-то побочные процессы, η_p .

В целом поляризацию электродного процесса представляют как:

$$\eta_d + \eta_e + \eta_f + \eta_p.$$

В каждом конкретном случае может быть преобладание одной из них, которое и отвечает в целом за поляризацию всего процесса, но на практике в основном используются теоретические основы концентрационной и электрохимической поляризаций.

Поляризация играет большую роль в электродных процессах и во многом определяет электрохимические характеристики реальных процессов.

В некоторых случаях под влиянием различных факторов может увеличиваться скорость лимитирующей стадии, что приводит к понижению потенциала электрода, и это явление называют деполяризацией (это может быть T , P и т.д.).

4.3. Теоретические основы концентрационной (диффузионной) поляризации

Диффузионная поляризация наблюдается, когда скорость электрохимической реакции большая и она контролируется доставкой потенциал определяющих частиц, то есть лимитирующей стадией является транспорт частиц к поверхности электрода. Транспорт осуществляется за счет диффузии (v_d), миграции v_m (под действием электрического поля) и конвекции (v_k) (за счет потока жидкости). В современной теории диффузионной поляризации, предложенной Нернстом и дополненной Бруннером, учитываются только v_d и v_m . Конвекцию учитывают, применяя к вращающемуся дисковому электроду.

Рассмотрим теорию Нернста и Бруннера на примере следующей системы:



Запишем химизм равновесных процессов, протекающих на электродах:

на катоде – $M^{n+} + ne \rightarrow M$; на аноде – $M \rightarrow M^{n+} + ne$, и уравнение Нернста для катодного процесса запишется:

$$E_p = E^o + RT / nF \cdot \ln C.$$

На катоде концентрация M^{n+} со временем уменьшается, т.к. ионы металла вступают в электрохимическую реакцию, а на аноде концентрация M^{n+} увеличивается. При этом скорость электрохимической реакции зависит от скорости доставки потенциал определяющих частиц.

Рассмотрим изменение общей скорости катодного процесса v_k . Транспорт потенциал определяющих частиц к катоду осуществляется за счет скорости v_m , она постоянна при данной плотности тока и v_d , которая в начале будет незначительна, а со временем будет расти, т.к. концентрация M^{n+} у электрода будет меньше, чем в объеме. Когда наступит стационарное состояние, то скорость транспорта частиц к электроду будет равна скорости их

разряда, но при этом концентрация M^{n+} у катода будет меньше, а у анода больше, чем в объеме раствора и система (4.16) перейдет в систему (4.17):

$$M / C_A / M^{n+}, C / C_K / M, \quad (4.17)$$

и для катодного процесса в этой системе уравнение Нернста запишется:

$$E_i = E^o + RT / nF \cdot \ln C_K.$$

Разность потенциалов под током и равновесного соответствует диффузионной (концентрационной) поляризации:

$$\eta = E_i - E_p = RT / nF \cdot \ln(C_K / C).$$

Все концентрационные изменения протекают вблизи электродов в диффузионной части двойного электрического слоя. При стационарных условиях:

$$v_K = v_D + v_M. \quad (4.18)$$

Скорость катодного процесса выразим из основного кинетического уравнения

$$i = nFv_k; \quad v_k = \frac{i}{nF}.$$

Скорость миграции составляет часть скорости катодного процесса, т.е.

$$v_M = t_+ v_k = t_+ \frac{i}{nF}.$$

Скорость диффузии определим из I уравнения Фика

$$v_{\delta} = Ddc/dx,$$

где D – коэффициент диффузии, x – координата, вдоль которой изменяется концентрация C . Но $dc/dx = (C - C_k)/\delta$, где δ – толщина диффузионного слоя, C – исходная концентрация, C_k – концентрация вблизи катода.

$$v_{\delta} = D(C - C_k)/\delta.$$

Подставим все значение в уравнение (4.18) и найдем C_k

$$\frac{i}{nF} = t_+ \frac{i}{nF} + D \frac{C - C_k}{\delta}; \quad C_k = C - \frac{i\delta(1-t_+)}{nFD} = C - iK,$$

где $K = \frac{\delta(1-t_+)}{nFD}$.

Теперь подставим значение C_k в уравнение Нернста:

$$E_i = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(C - iK),$$

а так как $\eta_{\delta} = E_i + E_p$, то уравнение запишется:

$$\eta_{\delta} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{iK}{C}\right) \quad (4.19)$$

это уравнение (4.19) катодной поляризации, из него видно, что поляризации η_{δ} смещена в более отрицательную область потенциалов (-).

Для анодной поляризации:

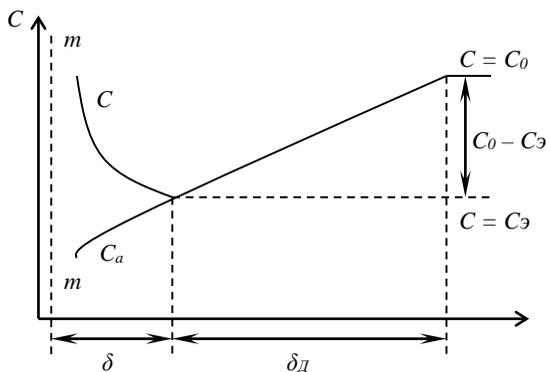
$$E_a = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(C + iK), \text{ а поляризация запишется как:}$$

$$\eta_{\delta}^a = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{iK}{C} \right). \quad (4.20)$$

Это уравнение анодной поляризации и ее значение смещено в положительную область потенциалов, чем равновесный и имеет знак (+).

Анализ этих уравнений показывает, что в целом диффузионное перенапряжение растет с увеличением i и с уменьшением концентрации ионов в растворе.

Рассмотрим распределение потенциал определяющих ионов при концентрационной поляризации у поверхности электрода, когда скорость диффузии мала по сравнению со скоростью электрохимической реакции (рисунок 4.2).



δ – толщина двойного электрического слоя (ДЭС); δ_D – диффузионный слой, где имеются «+» и «-» частицы в тепловом движении, который отличается от диффузионной части ДЭС; C_3 – концентрация частиц вблизи с ДЭС; C_0 – общая концентрация частиц в растворе.

Рисунок 4.2. Распределение концентрации ионов у поверхности электрода при диффузионной поляризации

Природу концентрационной поляризации можно также объяснить изменением концентрации потенциал определяющих частиц вблизи электрода на основании II уравнения Фика:

$$i_D = nFD \frac{(C_0 - C_\delta)}{\delta_D}. \quad (4.21)$$

На основании уравнения (4.21) можно найти концентрацию частиц вблизи двойного электрического слоя:

$$C_\delta = C_0 - \frac{i_D \delta_D}{nFD}. \quad (4.22)$$

Из этого следует, что при концентрационной поляризации C_δ будет всегда меньше C_0 и тем больше, чем больше плотность диффузионного тока (i), при этом значение электродного потенциала зависит от C_δ и C_0 , и запишется на основании уравнения Нернста как:

$$\varepsilon_p = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_\delta, \quad (4.23)$$

а под током

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_\varepsilon. \quad (4.24)$$

Тогда концентрационную поляризацию $\eta_\delta = \Delta Y_\kappa$ можно записать:

$$\Delta Y = \varepsilon_i - \varepsilon_p = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_\delta}{a_0} \approx \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_\delta}{C_0}, \quad (4.25)$$

т.е. $\eta_\delta = f(C_\delta, C_0)$.

Анализ уравнений показывает, что диффузионная поляризации, прежде всего, зависит от соотношения концентрации ионов в объеме раствора и вблизи электрода.

4.4. Предельная плотность тока

Если электродный процесс происходит с уменьшением концентрации потенциал определяющих частиц, то на поляризационных кривых $i = f(Y)$ наблюдается резкое увеличение потенциала электрода при практической постоянной плотности тока, которую назвали предельной плотностью тока. Рассмотрим это на примере процессов электролиза Cu^{2+} , H_2SO_4 (рисунок 4.3).

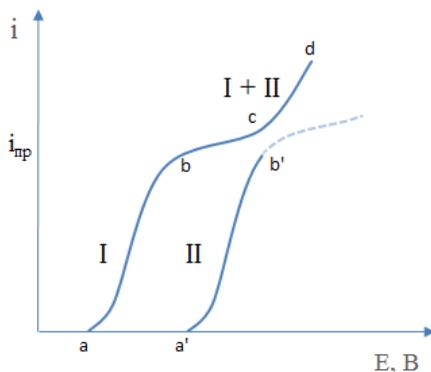


Рисунок 4.3. Поляризационные кривые процесса электролиза Cu^{2+} , H_2SO_4

Из анализа поляризационных кривых видно, что на катоде должны разряжаться ионы Cu^{2+} и H^+ . Порядок их разрядки зависит от их стандартных потенциалов: $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}} = +0.34 \text{ В}$, а $E^{\circ}_{\text{H}^+, \text{H}_2} = 0$.

В начале должны восстанавливаться ионы меди: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, так как его стандартный потенциал более положительный, чем водородный, и этому процессу соответствует участок (a, в) на графике. По мере расходования ионов Cu^{2+} величина тока достигает предельного значения и с этого момента резко растет значение электродного потенциала при постоянстве $i_{\text{пр}}$ и его значение стремилось бы к бесконечности, если бы не было ионов H^+ .

Для ионов H^+ (в отсутствии Cu^{2+}) начало разряда соответствует в точке a' и ее поляризационная кривая (a', e'). Но при одновременном присутствии, в т. (в) начинается одновременный разряд ионов Cu^{2+} и H^+ и им соответствует (I+II) – общая поляризационная кривая.

Физическая смысл: предельная плотность тока характеризует максимальную скорость электродного процесса в данных условиях.

Из соотношения $C_k = C \frac{i\delta(1-t_+)}{nFD}$ найдем i_{np} .

В условиях предельного тока $C_k = 0$, поэтому $i_{np} = \frac{nFD \cdot C}{\delta(1-t_+)}$.

Если в растворах имеется электролит (фоновый), то вкладом скорости миграции можно пренебречь и $i_{np} = \frac{nFD \cdot C}{\delta}$. Тогда зависимость диффузионной поляризации от плотности предельного

тока будет равна: $n_x = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{iK}{C}\right)$;

подставим значение $K = \frac{\delta(1-t_+)}{nFD}$ в это уравнение и получим:

$$\eta_k = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{\frac{nFDC}{\delta(1-t_+)}}\right) = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{kp}}\right) = \eta_k \quad (4.26)$$

$$\eta_a = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 + \frac{i}{i_{kp}}\right). \quad (4.27)$$

Уравнения (4.26) и (4.27) называются уравнениями концентрационной поляризации.

Понятие о предельной плотности тока сыграло большую роль не только в теоретической электрохимии, но и в прикладной ее

области. В частности, возможность проводить процессы в наиболее выгодных условиях при максимальном выходе по току, а также улучшение качества продукции. Например, до значения предельной плотности тока металлические покрытия получаются гладкими и блестящими, что можно было использовать в гальваностегии и ювелирной отраслях, а при предельной плотности покрытия Cu, Zn, Cd получаются рыхлые, не устойчивые, и это можно было использовать для получения чистых металлов и т.д.

В теоретическом плане знание природы предельной плотности тока позволило создать один из наиболее распространенных методов в электрохимии – полярографический.

4.5. Основы полярографического метода

Полярографический метод был разработан чешским ученым Яковым Гейровским, за который он получил в 1922 г. Нобелевскую премию. Метод основан на зависимости предельного тока от концентрации. Простейшая полярографическая установка имеет представлена на рисунке 4.4:

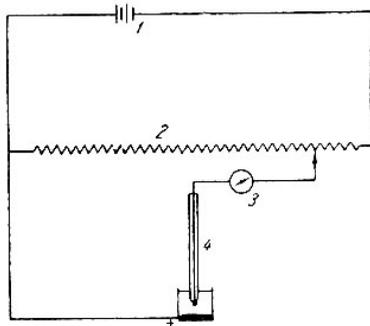


Рисунок 4.4. Простейшая схема установки для снятия полярографических кривых

Катодом служит ртутный капельный электрод, состоящий из стеклянного капилляра, соединенного через резиновую трубку со стеклянной грушей, наполненной ртутью. Скорость капания рту-

ти равна обычно 15-20 каплям в мин. К электродам ячейки 4 подводится питание от внешнего источника 1, как это показано на рис. 4.4, через делитель напряжения 2 и гальванометр 3. Анодом служит донная ртуть с очень большой поверхностью (иногда используют вспомогательный электрод). Подаваемое внешнее напряжение $E = E_a - E_k + IR$. E_a – вклад очень маленький, т.к. площадь донной ртути большая, и вследствие этого плотность тока маленькая. Если используют индифферентный электролит (фоновый), тогда сопротивлением раствора (IR) можно пренебречь и в целом подаваемое напряжение (E) идет только на поляризацию катода, т.е. на ртутную каплю. Общий вид полярографической или вольтамперной кривой имеет следующий вид (рисунок 4.5):

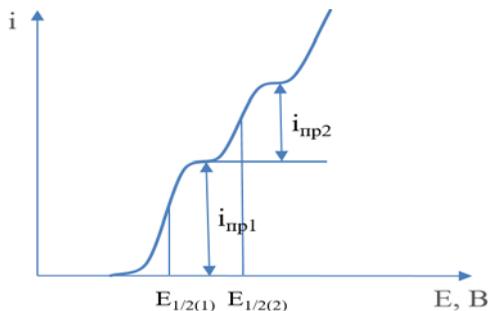


Рисунок 4.5. Общий вид вольтамперной кривой (полярограмма)

На рисунке 4.5 представлена полярограмма раствора, содержащего M^{n+} и M^{z+} . Первая волна соответствует восстановлению иона металла с более положительным потенциалом и ей соответствует $I'_{np.1}$. Вторая волна – иону с более отрицательным потенциалом, ее предельный ток $I''_{np.2}$.

Потенциал, отвечающий половине предельного тока, называется потенциалом полувольты, и он является характеристикой вещества, не зависящего от его концентрации.

На основании значений $E_{1/2}$ основан качественный анализ ионов, который сыграл большую роль в прикладной электрохимии. Авторы полярографического метода установили, что

величина предельного тока зависит от концентрации следующим образом:

$$i = 0,629 \cdot 10^{-2} n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}. \quad (4.28)$$

Это уравнение Ильковича, где $m^{2/3}$ – масса ртути, вытекаемой из капилляра в 1 сек, $t^{1/6}$ – время жизни капли ртути или период капания.

На практике используют более упрощенную форму уравнения Ильковича:

$$I = k c, \quad (4.29)$$

где k объединяет все константы в уравнении Ильковича.

Полярографическая волна бывает обратимой, и тогда уравнение этой волны имеет вид:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{np} - i}{i_{np}}. \quad (4.30)$$

Графический анализ этого уравнения дает возможность определения потенциала полуволны, числа электронов, участвующих в электродной реакции (рисунок 4.6).

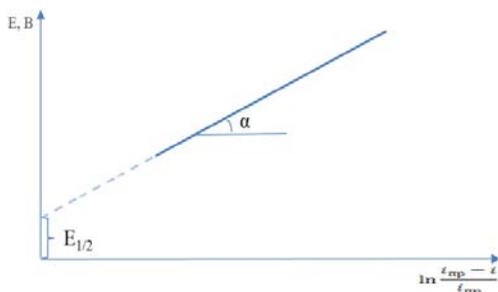


Рисунок 4.6. Зависимость потенциала от предельной плотности тока

На основании этой графической зависимости находят: $tg\alpha = \frac{RT}{nF}$, если n – целое число, то процесс обратим, если оно дробное, то процесс необратим.

Для необратимых процессов это уравнение имеет более сложный вид и один из частных случаев $E = E_{1/2} \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_{kp} - i}{i_{np}}$, где α – коэффициент ($\alpha = 0,5$).

Более простой случай – когда процессы обратимы. Для обоих процессов формулы для расчета электрохимических характеристик разные.

Полярографический метод используют для определения лимитирующих стадий электродного процесса. Как известно, из закона Пуазейля скорость вытекания жидкости из капилляра (цилиндра) прямо пропорциональна приложенному давлению. В условиях полярографии можно варьировать высоту ртутного столба и тогда, если лимитирующей стадией является диффузия, предельная плотность тока зависит от \sqrt{h} прямолинейно, в противном случае – медленная электрохимическая реакция (рисунок 4.7). С помощью полярографического метода можно определить константу нестойкости комплексов ($K_{нест}$), числа электронов – n , координационное число, числа переноса, коэффициент диффузии и т.д.

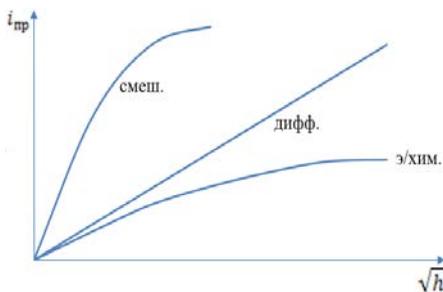


Рисунок 4.7. Зависимость величины предельного тока от высоты ртутного столба

4.6. Метод вращающегося дискового электрода

В кинетике электродных процессов для определения лимитирующей стадии процессов очень часто используют метод вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Он представляет собой металлический диск (могут быть разные материалы), впаянный в изолирующий его стержень разной конфигурации. В рабочем состоянии он вращается от электромотора с определенной скоростью. При вращении жидкость отбрасывается от центра диска к краю поверхности, а снизу к диску подходит новый поток. Согласно гидродинамической теории вблизи поверхности диска образуется тонкий слой жидкости, в котором роль в подводе потенциал определяющих частиц играет только диффузия и соответствующий ей диффузионный ток, который определяется уравнением:

$$i_{\text{диф}} = 0,62nFCD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{1/6}, \quad (4.31)$$

где ν – кинематическая вязкость, ω – скорость вращения дискового электрода.

Для определения лимитирующей стадии электродного процесса строят графическую зависимость $i = f(\omega^{1/2})$ (рисунок 4.8).

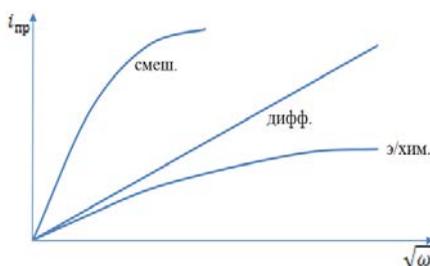


Рисунок 4.8. Зависимость величины предельного тока от скорости вращения ВДЭ

Прямолинейная зависимость величины предельного тока от скорости вращения электрода указывает на лимитирующую стадию доставки частиц к поверхности электрода – диффузии.

4.7. Теоретические основы электрохимической поляризации

Если лимитирующей стадией является сама химическая реакция – такое перенапряжение электрохимическое. Теории электрохимической поляризации были созданы в 30-40-х годах. Авторы М. Фольмер, Т. Эрдей-Груз, Л.Н. Фрумкин. Познакомимся с теорией Фольмер – Эрдей-Груза. Она соответствует концентрированным растворам электролитов, когда отсутствует адсорбция. При ее создании была использована зависимость скорости химической реакции от энергии активации электрохимической реакции.

Пусть на катоде идет реакция: $Ox + ne \leftrightarrow Red$ или $A + ne = B$.

По условию ей не предшествуют и не сопутствуют другие реакции. Тогда согласно кинетике сложных реакций общая скорость запишется как:

$$j_{общ.} = \vec{j} - \overset{\leftarrow}{j} = K_1 C_A - K_2 C_B; \text{ так как } K = A_0 e^{-E_a/RT},$$

$$j_{общ.} = A_1 \cdot C_{ox} \cdot e^{-E_1/RT} - A_2 \cdot C_{red} \cdot e^{-E_2/RT},$$

где: E_1 и E_2 – энергия активации прямой и обратной электрохимической реакций, A_1 , A_2 – соответственно предэкспоненциальные множители этих реакций.

Но в электрохимии скорость определяется плотностью тока в соответствии с уравнением: $i = nF \cdot j$, и тогда общая скорость электрохимической реакции запишется как:

$$j_{общ.} = nF \cdot A_1 \cdot C_{ox} \cdot e^{-E_1/RT} - nF \cdot A_2 \cdot C_{red} \cdot e^{-E_2/RT}. \quad (4.32)$$

Согласно представлениям Фольмера и Эрдей-Груза энергия активации электрохимической реакции состоит из двух составляющих: E_1^I и E_2^I – энергия активации, когда в системе нет электрического тока, и ΔE_1 и ΔE_2 – энергия активации в присутствии электрического тока, т.е. E_a связана с электрическим полем, создаваемым электродным потенциалом.

Т.к. электрохимическая реакция идет на катоде, то естественно скорость прямой реакции увеличивается, а скорость обратной реакции уменьшается, т.е. энергия активации прямой уменьшается на величину ΔE_1 , а энергия активации обратной реакции увеличивается на эту величину ΔE_2 и тогда можно записать:

$$E_1 = E_1^l - \Delta E_1 \text{ и } E_2 = E_2^l - \Delta E_2. \quad (4.33)$$

Ускорению прямой реакции способствует некоторая часть α общей энергии электрического поля $\alpha nF\Delta\varphi$, а замедлению обратной — $(1-\alpha)nF\Delta\varphi$, где α — коэффициент переноса электрона, $0 < \alpha < 1$ и тогда уравнения (4.33) перепишем:

$$\begin{aligned} E_2 &= E_1^l - \alpha nF\Delta\varphi, \\ E_2 &= E_2^l + (1-\alpha)nF\Delta\varphi. \end{aligned} \quad (4.33^a)$$

Поскольку величина катодного потенциала имеет отрицательный знак, то (4.33^a) перепишем как:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_2^l + \alpha nF\Delta\varphi \\ E_1 &= E_2^l - (1-\alpha)nF\Delta\varphi. \end{aligned}$$

Подставим эти значения в уравнение (4.32):

$$\begin{aligned} \vec{i} - \overleftarrow{i} &= nF \cdot A_1 \cdot C_{ox} \cdot e^{-E_1^l/RT} \cdot e^{-\alpha nF\Delta\varphi/RT} - \\ &- nF \cdot A_2 \cdot C_{Red} \cdot e^{-E_2^l/RT} \cdot e^{(1-\alpha)nF\Delta\varphi/RT}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

При постоянной температуре и давлении соотношения между A_1 и E_1^l , а также A_2 и E_2^l равны константе скорости K_1 и K_2 соответственно, то:

$$\vec{i} - \overleftarrow{i} = nF \cdot A_1 \cdot C_{ox} \cdot K_1 e^{\alpha nF\Delta\varphi/RT} - nF \cdot C_{Red} \cdot K_2 e^{(1-\alpha)nF\Delta\varphi/RT} = i. \quad (4.35)$$

В состоянии равновесия: $\bar{i}_p - \bar{i}_p = i_0$, и для катодного и анодного процессов можно записать: $nF \cdot C_{ox} \cdot K_1 e^{-cnF \Delta \varphi / RT} = i_0$, из этого соотношения можно выразить константы:

$$K_1 = \frac{i_0}{nF \cdot C_{ox}} \cdot e^{cnF \Delta \varphi / RT}, K_2 = \frac{i_0}{nF \cdot C_{Red}} \cdot e^{-(1-\alpha)nF \Delta \varphi / RT}, \quad (4.36)$$

Подставим K_1 и K_2 в уравнение (4.35) и получим следующее соотношение:

$$\bar{i} - \bar{i} = i_0 e^{-cnF \varphi / RT} \cdot e^{cnF \varphi_p / RT} - i_0 \cdot e^{(1-\alpha)nF \varphi / RT} \cdot e^{-(1-\alpha)nF \varphi_p / RT} = i_0 \left(e^{-cnF \eta / RT} - e^{(1-\alpha)nF \Delta \varphi / RT} \right). \quad (4.37)$$

Так как разность потенциала под током и равновесным $\varphi_p - \varphi = \Delta \varphi = \eta$ равна поляризации, то уравнение (4.35) перепишем:

$$\bar{i}_p - \bar{i}_p = i_0 \left(e^{-cnF \eta / RT} - e^{(1-\alpha)nF \eta / RT} \right),$$

где η – перенапряжение.

Если через электрохимическую систему проходит значительный ток и система существенно отклонена от равновесного, то $\bar{\vartheta} \gg \tilde{\vartheta}$, поэтому $\tilde{\vartheta}$ можно пренебречь, и тогда:

$$\bar{i}_k = i_0 e^{-cnF \eta_k / RT}, \quad \text{а } \bar{i}_a = i_0 e^{(1-\alpha)nF \eta_a / RT}. \quad (4.38)$$

Прологарифмируем оба уравнения:

$$(-)\Delta \varphi_k = -\frac{RT}{cnF} \ln i_0 + \frac{RT}{cnF} \ln i_k \quad (4.39)$$

$$(+)\Delta \varphi_a = +\frac{RT}{\beta nF} \ln i_0 + \frac{RT}{\beta nF} \ln i_a \quad (4.40)$$

в общем виде оба уравнения имеют следующий вид:

$$\pm \Delta \varphi = a + b \cdot \ln i, \quad (4.41)$$

где a – коэффициент, характеризующий поляризацию электрода при плотности тока, равной 1 A/cm^2 , зависит от природы электрода; b – коэффициент, зависящий от механизма (стадии) электрохимической реакции и температуры.

Уравнение (4.41) называется уравнением Тафеля, которое показывает зависимость электрохимической поляризации от плотности тока.

Рассмотрим электрохимическую поляризацию на примере процесса выделения водорода, в этом случае поляризацию часто называют перенапряжением водорода и обозначают буквой η :

$$\eta = a + b \cdot \ln i. \quad (4.42)$$

Процесс выделения водорода на катоде в основном состоит из трех стадий:

- а) $\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}$ – стадия разряда;
- б) $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ – стадия рекомбинации;
- в) $\text{H}^+ + \text{e} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ – стадия электрохимической десорбции.

Каждая из этих стадий может быть медленной и в зависимости от этого коэффициент b в уравнении Тафеля принимает разные значения.

Если лимитирующей является стадия разряда, то уравнение Тафеля будет иметь вид:

$$\eta = a + 0,118 \cdot \lg i_k = -\Delta \varphi_k. \quad (4.43)$$

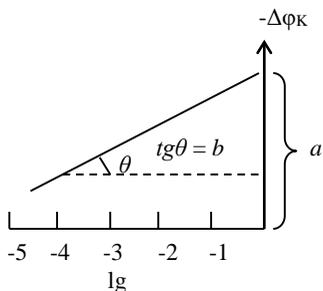
Если замедленной стадией является стадия рекомбинации, то

$$\eta = a + 0,029 \cdot \lg i_k = -\Delta \varphi_k. \quad (4.44)$$

Если лимитирующей стадией является электрохимическая десорбция, то

$$\eta = a + 0,059 \cdot \lg i_k = -\Delta \varphi_k. \quad (4.45)$$

Графическое изображение уравнения Тафеля (рисунок 4.9).



$\text{tg}\alpha = b$ (по его значению можно судить о механизме электродной реакции при данной температуре)

Рисунок 4.9. Общий вид зависимости перенапряжения от плотности тока

4.8. Температурно-кинетический метод Горбачева

В реальных условиях возможно протекание нескольких последовательных стадий, и такую кинетику называют **смешанной**.

Выяснение природы поляризации является важной задачей в электрохимии. Существует много различных методов, но наиболее широко применяемый – это температурно-кинетический метод Горбачева. Метод основан на изучении зависимости скорости электродных процессов от температуры. Для этого используют видоизмененное уравнение Аррениуса:

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT} \rightarrow \ln i_\eta = \ln A - \frac{E\eta}{RT}. \quad (4.46)$$

Здесь величину константы скорости (K) заменяют на плотность тока (i_η); между $\ln i_\eta$ и $1/T$ существует прямолинейная зависимость, из которой по тангенсу угла наклона $\text{tg}\alpha$ определяют энергию активации E_η (рисунок 4.10).

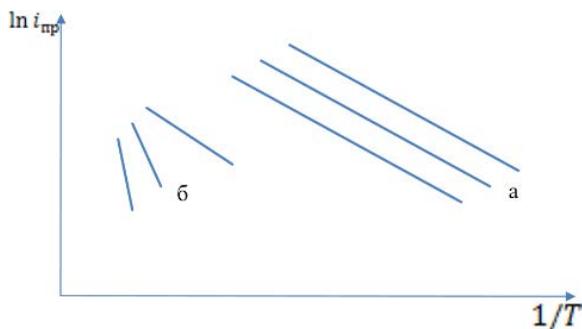


Рисунок 4.10. Общий вид зависимости $\ln i_{\text{пр}}$ и $1/T$

По величине E_{η} можно сделать следующие выводы:

а) если E_{η} не зависит от температуры и прямые параллельные (а), и $E_{\eta} = 10\text{--}12$ кДж/моль, то лимитирующей стадией является диффузия, а перенапряжение – концентрационное (или диффузионное);

б) если E_{η} зависит от температуры и прямые не параллельные (б), и $E_{\eta} = 40\text{--}80$ кДж/моль, то лимитирующей стадией является электрохимическая реакция, а поляризация – электрохимическая или активационная.

∴ **Вопросы и задания**

1. Раскройте содержание понятия скорость и механизм электрохимической реакции. Опишите факторы, влияющие на скорость электрохимической реакции.

2. Какова роль поляризации в кинетике электродных процессов? Каковы возможные причины поляризации и ее виды?

3. Приведите вывод уравнения зависимости тока от катодной концентрационной поляризации для случая разряда ионов металла на электроде из того же металла (в условиях стационарной диффузии).

4. Проанализируйте основное уравнение теории замедленного разряда и выведите уравнение Тафеля.

5. Опишите достоинства и недостатки полярографического метода анализа и области его применения.

6. Как следующие факторы (сила тока, материал электрода, температура, скорость перемешивания, состав раствора, природа веществ, участвующих электрохимической реакции) влияют на степень поляризации?

☐ Литература

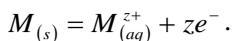
1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2003. – 527 с.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1983. – 325 с.
5. Краснов К.С. и др. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1995. – Книга 2. – 319 с.

Металлы составляют одну из основ человеческой цивилизации. Их широкое внедрение в промышленное строительство и транспорт произошло на рубеже XVIII-XIX вв. В это время появился первый чугунный мост, спущено на воду первое судно, корпус которого был изготовлен из стали, созданы первые железные дороги. Начало практического использования человеком железа относят к IX веку до нашей эры. Именно в этот период человечество перешло из бронзового века в век железный. В XXI веке высокие темпы развития промышленности, интенсификация производственных процессов, повышение основных технологических параметров (температура, давление, концентрация реагирующих средств и др.) предъявляют высокие требования к надежной эксплуатации технологического оборудования и строительных конструкций.

Особое место в комплексе мероприятий по обеспечению бесперебойной эксплуатации оборудования отводится надежной защите его от коррозии и применению в связи с этим высококачественных химически стойких материалов. Необходимость осуществления мероприятий по защите от коррозии диктуется тем обстоятельством, что потери от коррозии приносят чрезвычайно большой ущерб. По имеющимся данным, около 10% ежегодной добычи металла расходуется на покрытие безвозвратных потерь вследствие коррозии и последующего распыления. Основной ущерб от коррозии металла связан не только с потерей больших количеств металла, но и с порчей или выходом из строя самих металлических конструкций, т.к. вследствие коррозии они теряют необходимую прочность, пластичность, герметичность, тепло- и электропроводность, отражательную способность и другие необходимые качества. К потерям, которые терпит любое государство от коррозии, должны быть отнесены также громадные затраты на всякого рода защитные антикоррозионные мероприятия, ущерб от ухудшения качества выпускаемой продукции, выход из строя оборудования, аварий в производстве и так далее. В связи с этим, защита от коррозии является одной из важнейших проблем, имеющей большое значение для государства. Так как коррозия является физико-химическим процессом, защита же от коррозии металлов – проблема химии в чистом виде.

5.1. Природа и типы коррозии

Термин «коррозия» происходит от латинского слова *corrodere*, что означает разъедать, разрушать. Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения материалов и изделий из них под химическим воздействием окружающей среды. Коррозия металлов – разрушение металлов вследствие физико-химического воздействия внешней среды, при котором металл переходит в окисленное (ионное) состояние и теряет присущие ему свойства. Из этого следует, что коррозия – это окислительно-восстановительная реакция, протекающая между металлом и окружающей средой, содержащей окислительные реагенты. В ходе такой реакции металл M окисляется до растворимого состояния $M_{(aq)}^{z+}$:



Коррозия называется *сухой*, если окисляющие вещества находятся в газовой фазе (например, коррозия кислородом воздуха), и *влажной*, если окисляющие вещества находятся в водном растворе (например, коррозия стали в морской среде).

При влажной коррозии основными окисляющими веществами являются растворенный кислород и протоны. Например, металлическое железо ($Fe_{(s)}$) выходит из состояния, отвечающего степени окисления 0, к состоянию со степенью окисления + II (ионы Fe^{2+} или $Fe(OH)_2$ в зависимости от pH), затем к III (Fe^{3+} или $Fe(OH)_3$). Поскольку система должна оставаться электронейтральной, то одновременно в растворе проходит реакция восстановления, в результате которой проходит реакция восстановления растворенного кислорода до воды или H_{aq}^{+} и в дальнейшем до молекулярного водорода $H_{2(g)}$.

Показано, что влажная коррозия металла в основном имеет место при наличии в воде растворенного молекулярного кислорода. Кроме того, скорость коррозии увеличивается, если среда содержит большое количество ионов (хлоридных, сульфатных и др.). Коррозия железа, например, приводит к формированию оксидов железа (Fe_2O_3 , Fe_3O_4). Таким образом, коррозионная (или окислительная) среда содержит:

- растворенный кислород;
- воду (H_2O);
- большое количество ионов (например, Na_{aq}^{+} , Cl_{aq}^{-} , SO_{4aq}^{2-} ;
- возможно бактерии, водоросли, микроорганизмы.

Существуют и другие окислители, такие как NO_3^{-} , CrO_{4aq}^{2-} , SO_{4aq}^{2-} , Cl_2 , SO_3 , ClO^{-} и др. В отсутствие кислорода железо может окисляться протонами в кислой среде. Оно переходит тогда в раствор в виде Fe(II) ионов, и оксиды железа не образуются. О коррозии металла говорят, когда концентрация его ионов в растворе превосходит 10^{-6} моль/л.

Примечание. В кислой среде концентрация растворенного кислорода (9 мг/л в воде при 20 °C) обычно не играет большой

роли, поскольку она существенно меньше концентрации протонов.

Существует два вида влажной коррозии (рис. 5.1). При так называемой равномерной коррозии металл корродирует одинаково по всей поверхности (редкий случай). *Неравномерная (локальная) коррозия* связана с наличием градиента (состава, концентрации и т.д.), который индуцирует разность потенциалов между отдельными участками металла и таким образом создает аноды и катоды (локальные элементы).

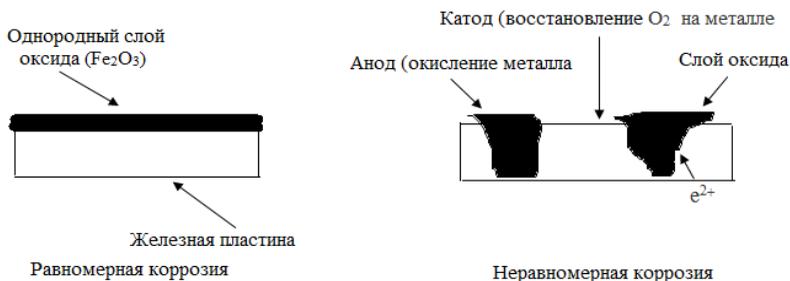


Рисунок 5.1. Два вида влажной коррозии

Большинство металлов (кроме золота, серебра, платины, меди) встречаются в природе в ионном состоянии: оксиды, сульфиды, карбонаты и так далее, и называются обычно рудами. Ионное состояние более выгодно, оно характеризуется меньшей внутренней энергией. Это заметно при получении металлов из руд и их коррозии. Поглощенная энергия при восстановлении металла из соединений свидетельствует о том, что свободный металл обладает более высокой энергией, чем металлическое соединение. Это приводит к тому, что металл, находящийся в контакте с коррозионно-активной средой, стремится перейти в энергетически выгодное состояние с меньшим запасом энергии. Первопричиной коррозии металла является термодинамическая неустойчивость металлов в заданной среде. При равномерном распределении коррозионных разрушений по всей поверхности металла корро-

зию называют также равномерной или сплошной. Она не представляет собой опасности для конструкций и аппаратов, особенно в тех случаях, когда потери металлов не превышают технически обоснованных норм. Её последствия могут быть сравнительно легко учтены. Если же значительная часть поверхности металла свободна от коррозии и последняя сосредоточена на отдельных участках, то ее называют местной. Она гораздо опаснее, хотя потери металла могут быть и небольшими. Её опасность состоит в том, что, снижая прочность отдельных участков, она резко уменьшает надёжность конструкций, сооружений, аппаратов. Местной коррозии благоприятствуют морская вода, растворы солей, в частности галогенидных: хлорид натрия, кальция, магния. Особенно большие неприятности связаны с хлоридом натрия, который разбрасывают в зимнее время на дорогах и тротуарах для удаления снега и льда. В присутствии солей они плавятся, и образующиеся растворы стекают в канализационные трубы. Соли являются активаторами коррозии и приводят к ускоренному разрушению металлов, в частности транспортных средств и подземных коммуникаций. Подсчитано, что в США применение для этой цели солей приводит к потерям на сумму 2 млрд долларов в год в связи с коррозией двигателей и 0,5 млрд на дополнительный ремонт дорог, подземных магистралей и мостов. Причина же использования хлорида натрия заключается в его дешевизне. В настоящее время выход лишь один – вовремя убирать снег и вывозить его на свалки. Экономически он более оправдан. Язвенная (в виде пятен различной величины), точечная, щелевая, контактная, межкристаллическая коррозия – наиболее часто встречающиеся в практике типы местной коррозии. Точечная – одна из наиболее опасных. Она заключается в образовании сквозных поражений, то есть точечных полостей – питтингов. Коррозионное растрескивание возникает при одновременном воздействии на металл агрессивной среды и механических напряжений. В металле появляются трещины транскристаллитного характера, которые часто приводят к полному разрушению изделий.

Среда, в которой металл подвергается коррозии (коррозирует), называется коррозионной или агрессивной средой. По степени воздействия на металлы коррозионные среды целесообразно

но разделить на: неагрессивные; слабоагрессивные; среднеагрессивные; сильноагрессивные. Для определения степени агрессивности среды при атмосферной коррозии необходимо учитывать условия эксплуатации металлических конструкций зданий и сооружений. Степень агрессивности среды по отношению к конструкциям внутри отапливаемых и неотапливаемых зданий, зданий без стен и постоянно аэрируемых зданий определяется возможностью конденсации влаги, а также температурно-влажностным режимом и концентрацией газов и пыли внутри здания. Степень агрессивности среды по отношению к конструкциям на открытом воздухе, не защищенным от непосредственного попадания атмосферных осадков, определяется климатической зоной и концентрацией газов и пыли в воздухе. С учетом влияния метеорологических факторов и агрессивности газов разработана классификация степени агрессивности сред по отношению к строительным металлическим конструкциям.

Коррозионная стойкость старинных памятников

Некоторые старинные творения отличаются высокой коррозионной стойкостью. Можно посетить руины мечети Qutd minar в Индии, где находится колонна из чистого железа, изготовленная в IV веке нашей эры. Некоторые крыши китайских храмов были построены более 1000 лет назад и хорошо сохранились до настоящего времени. Во дворе монастыря Kai-Yuang Чанчжоу возвышается чугунный лев высотой 6 м, сооруженный в 954 г. нашей эры. Чугунные водопроводы Версальского дворца датируются 1660 г. и находятся в хорошем состоянии до сегодняшнего дня.

5.2. Скорость электрохимической коррозии

Скорость коррозии металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях определяется комплексным воздействием ряда факторов: наличием на поверхности фазовых и адсорбционных пленок влаги, загрязненностью воздуха коррозионно-агрессивными веществами, изменением температуры воздуха и металла, образованием продуктов коррозии и так далее.

Оценка и расчет скорости коррозии должны основываться на учете продолжительности и материальном коррозионном эффекте действия на металл наиболее агрессивных факторов.

Скорость коррозии соответствует числу молей переходящего в окисленное состояние металла с единицы площади в единицу времени. В случае равномерной коррозии средняя скорость процесса выразится так: $V_{\text{corr}} = N/At$, где N – число молей перешедшего в окисленное состояние металла; A – площадь поверхности металла; t – время.

Используя закон Фарадея, получим:

$$\frac{N}{At} = \frac{i_{\text{corr}}}{nFA} = \frac{j_{\text{corr}}}{nF},$$

где n – число переходящих электронов на атом металла; F – число Фарадея.

Скорость коррозии можно также выразить в виде потери массы с единицы площади в единицу времени (например, в мг/см²с) или уменьшения толщины в единицу времени (например, мм/год):

$$\frac{m}{At} = \frac{Mi_{\text{corr}}}{nFA} = \frac{Mj_{\text{corr}}}{nF}; \quad \frac{1}{t} = \frac{Mi_{\text{corr}}}{nFAp_M};$$

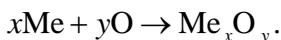
где M – молярная масса металла; p_M – плотность металла.

Скорость окисления металла зависит от скорости собственно химической реакции и скорости диффузии окислителя через пленку, а поэтому защитное действие пленки тем выше, чем лучше ее сплошность и ниже диффузионная способность. Сплошность пленки, образующейся на поверхности металла, можно оценить по отношению объема образовавшегося оксида или другого какого-либо соединения к объему израсходованного на образование этого оксида металла (фактор Пиллинга – Бэдвордса):

$$V_{\text{ok}}M / V_{\text{MeOk}} An = p_{\text{Me}} / p_{\text{Ok}} = a.$$

p_{ok} – плотность.

Рассмотрим реакцию окисления металла



Коэффициент a (фактор Пиллинга – Бэдвордса) у разных металлов имеет разные значения. Металлы, у которых $a < 1$, не могут создавать сплошные оксидные слои, и через несплошности в слое (трещины) кислород свободно проникает к поверхности металла. Сплошные и устойчивые оксидные слои образуются при $a = 1,2$ – $1,6$; но при больших значениях a пленки получаются несплошные, легко отделяющиеся от поверхности металла (железная окалина) в результате возникающих внутренних напряжений. Фактор Пиллинга – Бэдвордса дает очень приближенную оценку, так как состав оксидных слоев имеет большую широту области гомогенности, что отражается и на плотности оксида. Так, например, для хрома $a = 2,02$ (по чистым фазам), но пленка оксида, образующегося на нем, весьма устойчива к действию окружающей среды. Толщина оксидной пленки на поверхности металла меняется в зависимости от времени. При низких температурах толщина пленки изменяется по логарифмическому закону и асимптотически приближается к некоторой постоянной величине:

$$d = d_0(1 - e^{-kSt}),$$

где d – толщина пленки; d_0 – постоянная, предельная величина; k – константа скорости гетерогенной реакции; S – поверхность раздела (1 см^2), t – время. Уравнение есть кинетическое уравнение для гетерогенной реакции, в которой площадь контакта не изменяется со временем. В рассмотренном случае лимитирующим фактором является скорость реакции, а не диффузия.

При больших температурах четко выявляется параболический закон роста, т.е. затухание диффузии с ростом толщины слоя. В этом случае лимитирующим процессом является уже диффузия, но не скорость химической реакции, а условия диффузии можно определить соотношением

$$d \text{grad} C = \text{const},$$

где d – толщина оксидного слоя; $grad C$ – градиент концентрации кислорода по толщине пленки.

Если пленка оксида такова, что кислород в ней обладает высокой диффузионной способностью при высоких температурах, можно считать $grad C = const$. В этом случае возникает линейный закон роста пленки.

В зависимости от температуры для одного и того же окисляющегося металла проявляются различные законы роста пленки оксида. Например, для титана при низких температурах выполняется логарифмический закон роста пленки; она пассивирует его очень стабильно. При 900 – 1100 К он окисляется уже по параболическому закону, т. е. пассивируется частично, а при более высоких температурах окисляется по линейному закону, т. е. пленка оксидов перестает быть защитной.

Строение оксидных пленок очень сложно и зависит от характера образующихся между металлом и кислородом соединений и процессов диффузии. Процессы диффузии в оксидных слоях могут происходить за счет перемещения ионов кислорода O^{2-} от газовой фазы по направлению к металлу или ионов Me^{n+} в противоположном направлении. Ионы перемещаются по вакансиям в кристаллических решетках оксидов.

Если в толще образовавшейся пленки преимущественно движутся ионы O^{2-} , то это приводит к утолщению пленки за счет уменьшения толщины металла, т.е. общая толщина коррелирующего образца практически не изменяется.

Наоборот, если преимущественно перемещаются ионы Me^{n+} , то пленка растет в направлении газовой фазы (O^{2-}) и размер коррелирующего образца растет.

Может быть и промежуточный случай – одновременного движения ионов O^{2-} и Me^{n+} , что вызывает рост пленки в обоих направлениях. Диффузия ионов создает неравномерное электрическое поле вблизи поверхности металла.

Оксидные, нитридные и другие пленки на металлах обычно приобретают свойства полупроводимости.

Практически вообще не пассивируются при высоких температурах *d*-металлы с высокими степенями окисления, образующие летучие оксиды: Mo, W, Nb, Ta, Re. Температуры кипения их оксидов ниже температур плавления соответствующих металлов, и поэтому оксиды улетают в газовую фазу, обнажая поверхность металла для дальнейшего окисления.

5.3. Прогнозирование коррозии

Прогноз возможной коррозии металла под действием пар ($O_{2(g)}/H_2O$) или ($H_2O/H_{2(g)}$) можно в первом приближении связать, например, с положением металла на оси стандартных потенциалов. Чем легче металл окисляется ($E^0 < 0$), тем выше его склонность к коррозии (Fe, Zn). И наоборот, трудно окисляемые металлы ($E^0 > 0$) подвергаются коррозии только в исключительных случаях (Pt, Au). Однако стандартные потенциалы не учитывают коррозионных свойств электролита.

На практике рассматриваются, например, коррозионные потенциалы, измеренные в растворе 2 %-ного NaCl при 25 °C (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Коррозионные потенциалы в 2 %-ной среде NaCl

Пара	Ni ²⁺ /Ni	Cu ²⁺ /Cu	Al ³⁺ /Al	Cd ²⁺ /Cd	Mg ²⁺ /Mg
Потенциал, В	0.23	0.13	-0.39	-0.40	-1.20

5.4. Механизм коррозии

По механизму коррозионного процесса различают два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую. Строго отделить один вид от другого трудно, а иногда и невозможно.

Под химической коррозией подразумевают взаимодействие металлической поверхности с окружающей средой, не сопровождающееся возникновением электрохимических (электродных) процессов на границе фаз. Она основана на реакции между металлом

и агрессивным реагентом. Этот вид коррозии протекает в основном равномерно по всей поверхности металла. В связи с этим химическая коррозия менее опасна, чем электрохимическая.

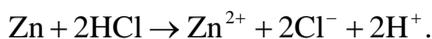
Примером химической коррозии служат ржавление железа и покрытие патиной бронзы. В промышленном производстве металлы нередко нагреваются до высоких температур. В таких условиях химическая коррозия ускоряется. Многие знают, что на прокатке раскаленных кусков металла образуется окалина. Это типичный продукт химической коррозии. Установлено, что коррозии железа способствует наличие в нём серы. Античные предметы, изготовленные из железа, устойчивы к коррозии именно благодаря низкому содержанию в этом железе серы. Сера в железе обычно содержится в виде сульфидов FeS и других. В процессе коррозии сульфиды разлагаются с выделением сероводорода H_2S , который является катализатором коррозии железа.

Механизм химической коррозии сводится к реактивной диффузии атомов или ионов металла сквозь постепенно утолщающуюся пленку продуктов коррозии (например, окислы) и встречной диффузии атомов или ионов кислорода. По современным воззрениям этот процесс имеет ионно-электронный механизм, аналогичный процессам электропроводности в ионных кристаллах. Особенно разнообразные процессы химической коррозии встречаются в различных производствах. В атмосфере водорода, метана и других углеводородов, оксида углерода (II), сероводорода, хлора, в среде кислот, а также в расплавах солей и других веществ протекают специфические реакции с вовлечением материала аппаратов и агрегатов, в которых осуществляется химический процесс. Задача специалистов при конструировании реактора – подобрать металл или сплав, который был бы наиболее устойчив к компонентам химического процесса.

Практически наиболее важным видом химической коррозии является взаимодействие металла при высоких температурах с кислородом и другими газообразными активными средами (H_2S , SO , галогены, водяные пары, CO). Подобные процессы химической коррозии металлов при повышенных температурах носят также название газовой коррозии. Многие ответственные детали

инженерных конструкций сильно разрушаются от газовой коррозии (лопатки газовых турбин, сопла ракетных двигателей, элементы электронагревателей, колосники, арматура печей). Большие потери от газовой коррозии (угар металла) несет металлургическая промышленность. Стойкость против газовой коррозии повышается при введении в состав сплава различных добавок (хрома, алюминия, кремния). Добавки алюминия, бериллия и магния к меди повышают ее сопротивление газовой коррозии в окислительных средах. Для защиты железных и стальных изделий от газовой коррозии поверхность изделия покрывают алюминием (алитирование).

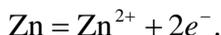
Под электрохимической коррозией подразумевают процесс взаимодействия металлов с электролитами в виде водных растворов, реже с неводными электролитами, например, с некоторыми органическими электропроводными соединениями или безводными расплавами солей при повышенных температурах. Рассмотрим схему этого процесса. Сложность его заключается в том, что на одной и той же поверхности происходят одновременно два процесса, противоположные по своему химическому смыслу: окисление металла и восстановление окислителя. Оба процесса должны протекать сопряженно, чтобы сохранялось равенство числа электронов, отдаваемых металлом и присоединяющихся к окислителю в единицу времени. Только в этом случае может наступить стационарное состояние. По такому принципу протекают, например, взаимодействие металла с кислотами:



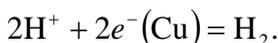
Электрохимическая коррозия часто связана с наличием в металле случайных примесей или специально введенных легирующих добавок.

В 1800 году, вскоре после открытия итальянцем Л. Гальвани электрохимического явления, его соотечественник А. Вольта сконструировал источник электрического тока – гальванический элемент, что открыло человечеству эру электричества. В одном из вариантов источник состоял из чередующихся медных и цинковых дисков, разделенных пористым материалом и пропитанных раствором соли. В зависимости от числа дисков получается

ток различной силы. При осаждении на поверхности цинка металлической меди получается короткозамкнутый элемент. В нём цинк является анодом, а медь – катодом. Поскольку медь находится в контакте с цинком и оба эти металла окружены раствором электролита, гальванический элемент является «включенным». Цинк в виде иона переходит в раствор серной кислоты, а оставшиеся от каждого атома два электрона перетекают на более электроположительный металл – медь:



К медному аноду подходят ионы водорода, принимают электроны и превращаются в атомы водорода, а затем и в молекулы водорода:



Таким образом, потоки движения ионов разделены и при избытке кислоты процесс протекает до тех пор, пока не растворится весь цинк.

Итак, процессы электрохимической коррозии протекают по законам электрохимической кинетики, когда общая реакция взаимодействия может быть разделена на следующие, в значительной степени самостоятельные, электродные процессы:

анодный процесс – переход металла в раствор в виде ионов (в водных растворах, обычно гидратированных) с оставлением эквивалентного количества электронов в металле;

катодный процесс – ассимиляция появившихся в металле избыточных электронов деполяризаторами.

Деполяризация – это увеличение скорости лимитирующей стадии процесса.

Различают коррозию с водородной, кислородной или окислительной деполяризацией. При наличии в растворе газообразного кислорода и невозможностью протекания процесса коррозии с водородной деполяризацией основную роль деполяризатора исполняет кислород. Коррозионные процессы, у которых катодная

деполяризация осуществляется растворенным в электролите кислородом, называют процессами коррозии металлов с кислородной деполяризацией. Это наиболее распространенный тип коррозии металла в воде, в нейтральных и даже в слабокислых солевых растворах, в морской воде, в земле, в атмосфере воздуха.

Общая схема кислородной деполяризации сводится к восстановлению молекулярного кислорода до иона гидроксила:



Коррозия металла с кислородной деполяризацией в большинстве практических случаев происходит в электролитах, соприкасающихся с атмосферой, парциальное давление кислорода в которой равно 0,21 атм.

Конечно, в настоящее время теории электрохимической коррозии выглядят гораздо более совершенными. Они основаны на многочисленных экспериментальных фактах и выражены в математической форме.

Различают следующие типы электрохимической коррозии, имеющие наиболее важное практическое значение.

1. Коррозия в электролитах. К этому типу относятся коррозия в природных водах (морской и пресной), а также различные виды коррозии в жидких средах. В зависимости от характера среды различают:

- а) кислотную;
- б) щелочную;
- в) солевую;
- г) морскую коррозию.

По условиям воздействия жидкой среды на металл этот тип коррозии также характеризуется как:

- коррозия при полном погружении;
- при неполном погружении;
- при переменном погружении.

Каждый из этих подтипов имеет свои характерные особенности.

2. Почвенная (грунтовая, подземная) коррозия – воздействие на металл грунта, который в коррозионном отношении должен

рассматриваться как своеобразный электролит. Характерной особенностью подземной электрохимической коррозии является большое различие в скорости доставки кислорода (основной деполаризатор) к поверхности подземных конструкций в разных почвах (в десятки тысяч раз). Значительную роль при коррозии в почве играет образование и функционирование макрокоррозионных пар вследствие неравномерной аэрации отдельных участков конструкции, а также наличие в земле блуждающих токов. В ряде случаев на скорость электрохимической коррозии в подземных условиях оказывает существенное влияние также развитие биологических процессов в почве.

3. *Атмосферная коррозия* – коррозия металлов в условиях атмосферы, а также любого влажного газа; наблюдается под конденсационными видимыми слоями влаги на поверхности металла (мокрая атмосферная коррозия) или под тончайшими невидимыми адсорбционными слоями влаги (влажная атмосферная коррозия). Особенностью атмосферной коррозии является сильная зависимость ее скорости и механизма от толщины слоя влаги на поверхности металла или степени увлажнения образовавшихся продуктов коррозии.

4. *Коррозия в условиях механического воздействия*. Этому типу разрушения подвергаются многочисленные инженерные сооружения, работающие как в жидких электролитах, так и в атмосферных и подземных условиях. Наиболее типичными видами подобного разрушения являются:

– коррозионное растрескивание, при этом характерно образование трещин, которые могут распространяться не только межкристалльно, но также и транскристалльно. Примером подобного разрушения является щелочная хрупкость котлов, сезонное растрескивание латуней, а также растрескивание некоторых конструкционных высокопрочных сплавов;

– коррозионная усталость, вызываемая воздействием коррозионной среды и знакопеременных или пульсирующих механических напряжений. Этот вид разрушения также характеризуется образованием меж- и транскристаллитных трещин. Разрушения металлов от коррозионной усталости встречаются при эксплуатации различных инженерных конструкций (валов гребных винтов,

рессор автомобилей, канатов, штанг глубинных насосов, охлаждаемых валков прокатных станов и др.);

– коррозионная кавитация, являющаяся обычно следствием энергичного механического воздействия коррозионной среды на поверхность металла. Подобное коррозионно-механическое воздействие может приводить к весьма сильным местным разрушениям металлических конструкций (например, для гребных винтов морских судов). Механизм разрушения от коррозионной кавитации близок к разрушению от поверхностной коррозионной усталости;

– коррозионная эрозия, вызываемая механическим истирающим воздействием другого твердого тела при наличии коррозионной среды или непосредственным истирающим действием самой коррозионной среды. Это явление иногда называют также коррозионным истиранием или фреттинг-коррозией.

5.5. Термодинамический аспект коррозии.

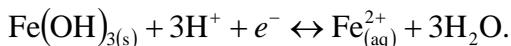
Диаграммы Пурбэ

В теоретической электрохимии возможно обосновать устойчивость той или иной формы металлов в растворах в зависимости от pH среды. Для этих целей используют различные соотношения физико-химических характеристик в виде диаграмм Пурбэ. Диаграммы Пурбэ, или диаграммы «потенциал – pH», представляют собой рассчитанные, исходя из уравнения Нернста, зависимости значений термодинамического потенциала от pH. Диаграммы позволяют определить различные состояния данного металла в зависимости от pH и электродного потенциала, а также области, отвечающие устойчивости этих состояний.

5.5.1. Построение диаграмм $E = f(\text{pH})$

Диаграмма «потенциал – pH» (обозначается как $E = f(\text{pH})$) показывает изменение потенциала E редокс-пары (например, $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+} / \text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$) в зависимости от pH при заданной температуре (часто 25 °C). Обычно в уравнении полуреакции для редокс-пары

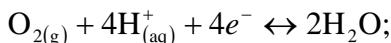
участвуют ионы H^+ или OH^- , что приводит в соответствии с уравнением Нернста к появлению рН-зависимости в выражении для равновесного потенциала. Например, полуреакция редокс-пары $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ запишется в виде:



Необходимо ввести начальные условия для определения значений стандартных потенциалов основных пар.

Условие №1: полная концентрация веществ в растворенном состоянии фиксирована и равна C_0 . Ее называют еще рабочей концентрацией.

Условие №2: предполагается, что все газы находятся под давлением 1 бар. Например, полуреакция для редокс-пары $\text{O}_{2(\text{г})}/\text{H}_2\text{O}$ запишется как:



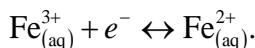
$$E = E^0 \left(\frac{\text{O}_{2(\text{г})}}{\text{H}_2\text{O}} \right) + \frac{0,06}{4} \lg \left(P_{\text{O}_{2(\text{г})}} \cdot \frac{[\text{H}^+]^4}{p^{\text{ref}} \cdot (C^{\text{ref}})^2} \right),$$

где $p^{\text{ref}} = 1$ бар, $C^{\text{ref}} = 1$ моль/л.

Если подставить давление кислорода 1 бар и использовать значение стандартного потенциала пары (1,23 В), получим:

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ рН}.$$

Условие №3: на границе раздела двух областей устойчивости растворенных веществ предполагается, что концентрация также равномерно распределена между двумя веществами и потому равна $C_0/2$ (если стехиометрические коэффициенты двух веществ одинаковы). Например, полуреакция редокс-пары $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}, \text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ запишется как:

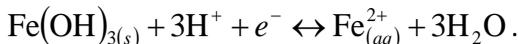


$$E = E^0 \left(\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right) + 0,061 \lg \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right).$$

Если подставить обе концентрации равными $C_0/2$ и использовать значение стандартного потенциала пары (0,77 В), то получим, что $E = 0,77$ В.

Условие №4: на границе двух областей устойчивости, соответствует одному растворенному веществу и одному веществу в твердом состоянии, принимается, что эта граница отвечает пределу, при котором появляется твердое вещество, т.е. концентрация растворенного вещества равна C_0 .

Например, полуреакция редокс-пары $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ запишется как:



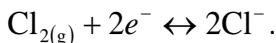
$$E = E^0 \left(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right) + 0,0061 \lg \left(\frac{[\text{H}^{+}]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} (C^{ref})^2 \right).$$

Если подставить значение концентрации Fe^{2+} равное C_0 , получим:

$$E = E^0 \left(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right) - 0,0061 \lg C_0 - (3 \cdot 0,06) \text{pH}.$$

Условие №5: на границе двух областей устойчивости, соответствующей одному газообразному и одному растворенному веществу, предполагается, что давление газа равно 1 бар, а растворенное вещество имеет концентрацию C_0 .

Например, полуреакция редокс-пары $\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}$ запишется как:



$$E = E^0 \left(\frac{\text{Cl}_{2(\text{g})}}{\text{Cl}_{(\text{aq})}^-} \right) + \frac{0,06}{2} \lg \left(\frac{P_{\text{Cl}_2} (C^{\text{ref}})^2}{p^{\text{ref}} [\text{Cl}^-]^2} \right).$$

Если использовать граничные условия, получим:

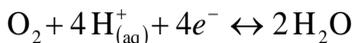
$$E - E^0 (\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}_{(\text{aq})}^-) - 0,06 \lg C_0.$$

5.5.2. Построение диаграммы «потенциал – рН» для редокс-пар воды

Двумя редокс-парами воды являются $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}^+/\text{H}_{(\text{g})}$.

Примечание. «Слово водный» подразумевает «жидкую воду». По определению жидкая вода состоит из находящихся в равновесии следующих трех компонентов: H_2O , H_3O^+ , HO^- . Символы « H^+ » и « H_3O^+ » обозначают по сути одно и то же – протоны в растворе.

Для пары $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

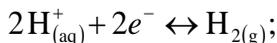


$$E = E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \lg \left(\frac{P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4}{p^{\text{ref}} \cdot (C^{\text{ref}})^2} \right).$$

Если использовать начальные условия, то получим следующую зависимость E от рН:

$$E = 1,23 - 0,06 \text{ рН}.$$

Для пары $\text{H}^+/\text{H}_{(\text{g})}$:



$$E = E^0 \left(\text{H}_{(\text{aq})}^+ / \text{H}_2 \right) + \frac{0,06}{2} \lg \left(\frac{p^{\text{ref}} [\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2(\text{g})} (C^{\text{ref}})^2} \right).$$

Если использовать начальные условия, то получаем:

$$E = -0,06 \text{ рН}.$$

Теперь можно построить две прямые, отвечающие этим двум уравнениям (рисунок 5.2).

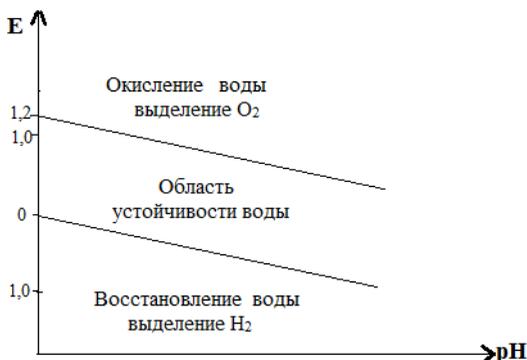


Рисунок 5.2 – Диаграмма «потенциал – рН» для редокс-пар воды при 25 °С

Если двигаться по вертикали графика (при постоянной абсциссе), то степень окисления для одной и той же пары возрастает. Например, для пары $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$ область преобладания $\text{O}_{2(\text{g})}$ выше области H_2O . Действительно:

- степень окисления (О в молекуле $\text{O}_{2(\text{g})}$) = 0;
- степень окисления (О в молекуле воды) = -II.

Для пары $\text{H}^+/\text{H}_{(\text{g})}$ область преобладания H^+ находится выше области преобладания $\text{H}_{(\text{g})}$. Действительно:

- степень окисления (Н в молекуле воды) = +I;
- степень окисления (Н в молекуле $\text{H}_{2(\text{g})}$) = 0.

5.5.3. Построение упрощенной диаграммы

«потенциал – рН» для железа

а) Условия построения диаграммы «потенциал – рН» для железа

Рассматриваются только следующие компоненты: $\text{Fe}_{(s)}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$. Полная концентрация компонентов в растворенном состоянии равна $C_0 = 10^{-2}$ моль/л. На границе двух компонентов в растворенном состоянии предполагается распределение концентраций между ними соответственно по $C_0/2$.

Данные при 25 °С:

$$E^0(\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}) = 0,77 \text{ В}; \quad E^0(\text{Fe}_{(aq)}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}^0) = 0,44 \text{ В};$$

$$\text{p}K_{s1}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15,1 \quad \text{p}K_{s2}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38,0.$$

б) Расчет значений рН, отвечающих появлению двух осадков (pH_a и pH_b)

Условием осаждения $\text{Fe}(\text{OH})$ является:

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{OH}^-]_0^3 \geq K_{s2}.$$

Согласно установленным выше условиям:

$$C_0 = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] \geq \sqrt[3]{\frac{K_{s2}}{[\text{Fe}^{3+}]_0}} = 10^{-12} \text{ моль/л} \leftrightarrow \text{pH}_a = 2/0.$$

Условие осаждения $\text{Fe}(\text{HO})_2$ таково:

$$[\text{Fe}^{2+}]_0 [\text{OH}^-]_0^2 \geq K_{s1}.$$

При условиях

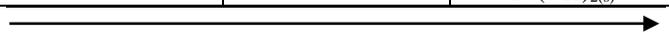
$$C_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[\text{OH}^-] \geq \sqrt[3]{\frac{K_{s1}}{[\text{Fe}^{2+}]_0}} = 10^{-6,5} \text{ моль/л} \leftrightarrow \text{pH}_b = 7,0.$$

В таблице 5.2 приводится состав редокс-пар железа в зависимости от pH.

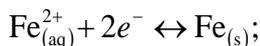
Таблица 5.2

Эволюция редокс-пар железа в зависимости от pH

Пара Fe ^{III} / Fe ^{II}	Fe ³⁺ _(aq) /Fe ²⁺ _(aq)	Fe(OH) ₃ /Fe ²⁺ _(aq)	Fe(OH) _{3(s)} / Fe(OH) _{2(s)}
			
	2,0		7,5 pH
Пара Fe ^{II} / Fe ⁰	Fe ²⁺ /Fe _(s)		Fe(OH) _{2(s)} /Fe _(s)

в) Исследование пары Fe(+II)/Fe(0) в зависимости от pH

Если pH < 7,5, существующей парой является Fe²⁺_(aq)/Fe⁰_(s) то



$$E = E^0 \left(\frac{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}}{\text{Fe}_{(\text{s})}^0} \right) + \frac{0,06}{2} \lg \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^{ref}} \right). \quad (5.1)$$

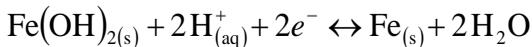
Если использовать при построении диаграммы начальные условия, то получим:

$$E = -0,44 + 0,031 \lg 10^{-2},$$

$$E = -0,50 \text{ В}. \quad (5.2)$$

Этот отрезок прямой представлен на рисунке 5.3.

Если $\text{pH} > 7,5$, рассматривается пара $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}_{(s)}^0$. При этом используется константа K_{s2} :



Но поскольку равновесный потенциал может выражаться исходя из любой пары, достаточно воспроизвести уравнение Нернста (5.1), где заменить концентрацию $[\text{Fe}^{2+}]$ ее выражением через K_{s1} :

$$E = E^0 \left(\frac{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}}{\text{Fe}_{(s)}^0} \right) + \frac{0,06}{2} \lg \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C^{\text{ref}}} \right);$$

$$E = E^0 (\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_s) + \frac{0,06}{2} \lg \left(\frac{K_{s1} [\text{H}^+]^2}{K_e^2} \right);$$

$$E = E^0 (\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_s) - 0,03 \text{p}K_{s1} + 0,06 \text{p}K_e - 0,06 \text{pH};$$

$$E = -0,44 - 0,03 \cdot 15,1 + (0,06 \cdot 14) - 0,06 \text{pH};$$

$$E = -0,053 - 0,06 \text{pH}, \text{В.} \quad (5.3)$$

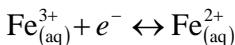
Нанесем этот отрезок на рис. 5.3.

Примечание. Корректность зависимостей (5.2) и (5.3) проверяется их пересечением в точке, отвечающей $\text{pH} 7,5$.

2) Исследование пары $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ в зависимости от pH .

Если $0 < \text{pH} < 2$, в растворе присутствует пара $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$.

Как было отмечено выше,



$$E = E^0(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \lg \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right). \quad (5.4)$$

Если использовать условия построения диаграммы, получим: $E = 0,77 \text{ В}$.

Нанесем этот отрезок на рисунок 5.3.

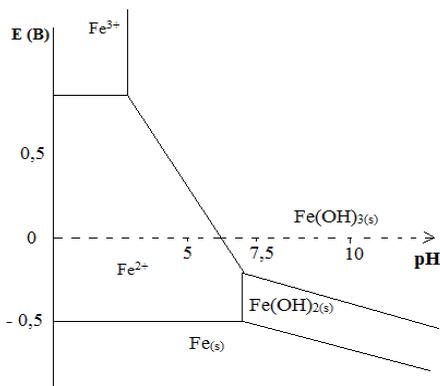
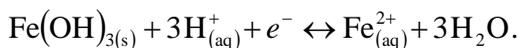


Рисунок 5.3. Упрощенная диаграмма «потенциал – рН» для железа при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ и $C_0=10^{-2} \text{ моль/л}$

Если $2 \leq \text{pH} \leq 7,5$, то основной является пара $\text{Fe}(\text{OH})_{3\text{s}}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ и используется константа K_{s2} :



Но здесь предпочтительнее использовать уравнение (5.4), заменив $[\text{Fe}^{3+}]$ соответствующим выражением:

$$E = E^0(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \lg \left(\frac{[\text{H}^+]^3}{K_e^3 [\text{Fe}^{2+}]} \right).$$

Если использовать условия построения, получим:

$$E = E^0 \left(\frac{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}}{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}} \right) - 0,06 \text{p}K_{s_2} + (3 \cdot 0,06) \text{p}K_c - 0,06 \lg C_0 - \\ - (3 \cdot 0,06) \text{pH};$$

$$E = 0,77 - 0,06 \cdot 38 + 3 \cdot 0,06 \lg 10^{-2} - 3 \cdot 0,06 \text{pH};$$

$$E = 1,13 - 0,18, \text{В} \quad (5.5)$$

Примечание 1. Корректность зависимостей (5.4) и (5.5) проверяется их пересечением в точке, соответствующей pH 2.

Примечание 2. Для основной пары будем иметь выражение:

$$E = E^0 \left(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right) + 0,06 \lg \left(\frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}] (C^{ref})^2} \right);$$

$$E = E^0 \left(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right) - 0,06 \lg C_0 - 0,18 \text{pH};$$

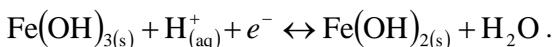
$$E = E^0 \left(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right) + 0,12 - 0,18 \text{pH}. \quad (5.6)$$

Значение стандартного потенциала пары $\text{Fe}(\text{OH})_{3s} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ можно легко определить, приравняв выражения (5.5) и (5.6):

$$E = E^0 \left(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right) + 0,12 - 0,18 \text{pH} = 1,13 - 0,18 \text{pH};$$

$$E = E^0 \left(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} \right) = +1,01 \text{В}.$$

Если $\text{pH} \geq 7,5$, основной является пара $\text{Fe}(\text{OH})_{3s} / (\text{OH})_{2(s)}$.
Используем константы K_{s_2} и K_{s_2}



Здесь удобно использовать уравнение (2.3.4), заменив $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{Fe}^{2+}]$ соответствующими выражениями:

$$E = E^0(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) + \frac{0,06}{2} \lg \left(\frac{K_{s2}[\text{H}^+]}{K_e K_{s1}} \right).$$

Из условий построения следует:

$$E = E^0(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) - 0,06(\text{p}K_{s2} - \text{p}K_{s1}) + 0,06K_e - 0,06 \text{pH};$$

$$E = -0,77 - 0,06(38 - 15,1) + 0,06 \cdot 14 - 0,06 \text{pH};$$

$$E = 0,23 - 0,06 \text{pH}; \text{В.} \quad (5.7)$$

Примечание 1. Корректность зависимостей (5.7) и (5.6) проверяется их пересечением в точке pH 7,5.

Примечание 2. Для основной пары будем иметь выражение:

$$E = E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) + 0,06 \lg \left(\frac{[\text{H}]}{C_{\text{ref}}} \right)^+;$$

$$E = E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) - 0,06 \text{pH}. \quad (5.8)$$

Определить значение стандартного потенциала пары $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ можно, приравняв выражения

$$E = E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) - 0,06 \text{pH} = 0,23 - 0,06 \text{pH};$$

$$E^0(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}) = +0,23 \text{В.}$$

5.5.4. Совместное использование диаграмм $E = f(\text{pH})$, построенных для железа и воды

Исследование термодинамической устойчивости железа в воде можно осуществить суперпозицией диаграмм $E = f(\text{pH})$ для железа и воды. Области существования железа и устойчивости воды разделены. Железо окисляется в водном растворе до ионов Fe^{2+} . Другими словами, анализ суммарной диаграммы, полученной суперпозицией двух диаграмм, осуществляется по вертикали ($\text{pH} = \text{const}$), т.е. точно тем же способом, что при использовании классической шкалы потенциалов. Более сильный окислитель пары 1 (выше по шкале) окисляется более сильным восстановителем пары 2 (ниже по шкале):



Примечание. При помещении железного гвоздя в кислый раствор (например, при $\text{pH} < 4$) наблюдается выделение газа. С точки зрения термодинамики железо предпочтительно будет взаимодействовать с кислой средой, чем со щелочной, поскольку в кислой среде сдвиг потенциалов каждой редокс-пары по вертикали больше.

5.6. Прикладные аспекты равномерной коррозии

О равномерной коррозии говорят в тех случаях, когда происходит равномерное воздействие окисляющей среды на всю поверхность металлической пластины. Это коррозия с прямым переносом электронов от восстановителя на окислитель. Такое наблюдается, например, при контакте железа с серной кислотой. Простое термодинамическое описание равномерной коррозии металла в зависимости от pH раствора дается диаграммой потенциал – pH . При существовании оксидов, которые часто более устойчивы, чем гидроксиды, диаграмму «потенциал – pH » используют, учитывая оксиды, в частности для железа.

Область пассивности представляет собой область существования оксидов железа. В этой области железо в результате на-

чальной равномерной коррозии покрывается плотно прилегающим к металлу и непроницаемым слоем оксида, который предотвращает всякое соприкосновение металла с раствором и, следовательно, любую последующую коррозию. Говорят, что железо запассивировалось (запассивировать можно и другие металлы). Пассивацию можно осуществить взаимодействием железа с дымящей азотной кислотой. В области устойчивости (иммунности) железо термодинамически стабильно при степени окисления, равной нулю. В этой области потенциалов и pH оно не подвержено окислительной реакции. В области коррозии железо устойчиво только в форме ионов Fe(II) или Fe(III). Это, например, имеет место при взаимодействии железа с соляной кислотой ($\text{pH} \approx 3$). При $\text{pH} < 3$ на железе устанавливается потенциал, равный $-0,3$ В, и происходит его окисление до ионов Fe^{2+} , тогда как ионы H^+ восстанавливаются до молекулярного водорода $\text{H}_{2(\text{г})}$.

5.7. Кинетика электрохимической коррозии

5.7.1. Отдельный электрод

Если на поверхности электрода протекает только одна реакция, система рассматривается как отдельный электрод. Это происходит, например, с серебром, погруженным в раствор:



При отсутствии внешнего тока на электроде самопроизвольно устанавливается бестоковый потенциал $E_b = 0$ (или потенциал разомкнутой цепи). Этот потенциал соответствует равновесному потенциалу E_{eq} .

Рассмотрим в общем виде следующую реакцию:



Уравнение Батлера-Фольмера в случае реакции, которая лимитируется стадией переноса заряда, определяет соотношение между потенциалом и полным током:

$$i = i_c + i_a = A(j_c + j_a);$$

$$i = i_0 \left[e^{\left(\frac{\eta'}{\beta_a}\right)} - e^{-\left(\frac{\eta'}{\beta_c}\right)} \right]$$

Здесь i_0 – ток обмена; β_a, β_c , – коэффициенты Тафеля для анодного и катодного процесса соответственно. При разомкнутой цепи окисление и восстановление на электроде идут одновременно, и полный ток равен нулю. При достаточном удалении потенциала от потенциала разомкнутой цепи один из членов уравнения Батлера – Фольмера становится пренебрежимо малым по сравнению с другим, и преобладающим становится либо процесс окисления, либо восстановления:

$$\eta' \gg 0 : i = i_0 e^{\left(\frac{\eta'}{\beta_a}\right)} \text{ или } \eta' = \beta_a (\ln|i| - \ln i^0);$$

$$\eta' \ll 0 : i = -i_0 e^{-\left(\frac{\eta'}{\beta_c}\right)} \text{ или } \eta' = -\beta_c (\ln|i| - \ln i^0).$$

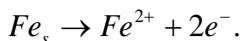
Примечание. Из соотношений Батлера – Фольмера очевидно, что коэффициенты Тафеля связаны с коэффициентом переноса α соотношениями:

$$\beta_a = \frac{RT}{F} \frac{1}{(1-\alpha)}; \beta_c = \frac{RT}{F} \frac{1}{\alpha}.$$

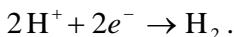
5.7.2. Электрод, на котором протекают сопряженные реакции

Это происходит, например, при коррозии железа в сернокислой среде. В этом случае на электроде одновременно протекают две различные электрохимические реакции:

– Анодная реакция ($i_{a,Fe}$), которая соответствует окислению железа;



– Катодная реакция ($i_{c,H}$), которая соответствует восстановлению протонов:



При потенциале коррозии (или бестоковом потенциале) $E = E_{corr}$; $i = 0$, тогда:

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H}.$$

Из этого уравнения следует, что количество растворяющихся молей железа равно количеству образующихся молей водорода. Если от внешнего источника наложить на электрод перенапряжение ($\eta = E - E_{corr}$), по нему потечет анодный (при $\eta > 0$) или катодный $\eta < 0$ ток. Используя соотношения Батлера – Фольмера для отдельного электрода, можно сказать, что:

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H} = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\eta'}{\beta_{\alpha,Fe}}\right) - \exp\left(\frac{\eta'}{\beta_{c,H}}\right) \right].$$

Как и в случае отдельного электрода, если перенапряжение становится достаточно положительным или отрицательным, один из двух членов уравнения становится пренебрежительно малым по сравнению с другим. Зависимость $\ln i$ от потенциала называется диаграммой Эванса и ей отвечают две прямые (рис. 5.4). Обе прямые вместе с прямой постоянного потенциала $E = E_{corr}$ пересекаются в точке с координатами (E_{corr}, i_{corr}) . Пересечение хотя бы двух из этих прямых позволяет определить ток i_{corr} .

Примечание 1. В отличие от случая отдельного электрода, при протекании на электроде сопряженных реакций между коэффициентами Тафеля β_α и β_c связи не существует. Наклоны двух прямых Эванса независимы.

Примечание 2. Согласно представлениям Эванса, прямая, связанная с одной из электрохимических реакций (анодной или катодной), имеет тем меньший наклон, тем более быстрой реакции она отвечает. Если одна из редокс-пар является более быстрой по сравнению с другой (например, на рис. 5.4), кинетика коррозии будет контролироваться самой медленной реакцией. Обычно коррозионные реакции контролируются скоростью катодных реакций, так как именно восстановление окисленных реагентов (H^+ , O_2) часто является наиболее медленной электрохимической реакцией. Следовательно, каждый фактор, способный хотя бы немного изменить скорость катодной реакции, будет оказывать существенное влияние на значение коррозионного тока.

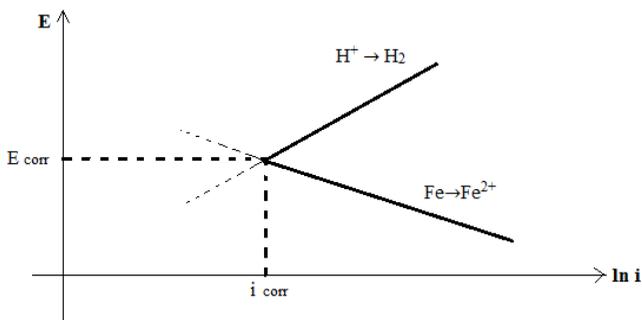


Рисунок 5.4. Диаграмма Эванса, позволяющая определить ток и смешанный потенциал коррозии (железо в кислом растворе). Прямые получены тафелевской аппроксимацией (высокие перенапряжения)

5.8. Различные типы неравномерной или гальванической коррозии

5.8.1. Роль неоднородности в неравномерной коррозии

Все виды неоднородности приводят к созданию разности потенциалов (р.п.) между двумя точками металла. В результате образуется гальваническая пара (элемент) и говорят об электрохимической неравномерной коррозии. Коррозия при этом происходит путем непрямого переноса электронов от восстановителя к окислителю.

Существует большое число видов неоднородностей или градиентов, определяющих коррозию, среди которых:

- градиент температуры;
- контакт между двумя различными металлами (гальваническая коррозия);
- градиент состава раствора, в частности концентрации растворенного кислорода дифференциальная аэрация);
- зоны наклепа или механической обработки металла (изогнутый гвоздь, головка гвоздя и т.д.).

5.8.2. Гальваническая коррозия

Гальваническая коррозия связана с формированием гальванического элемента при контакте двух различных металлов, погруженных в коррозионную и ион-проводящую среду. В этих условиях металл, который становится отрицательным полюсом (анод), корродирует, тогда как на металле – положительном полюсе (катоде) – восстанавливается кислород ($O_2 \rightarrow H_2O$). Рассмотрим в качестве примера механическое соединение меди и цинка в трубопроводе, через который циркулирует вода, содержащая ионы и растворенный кислород (рис. 5.5).

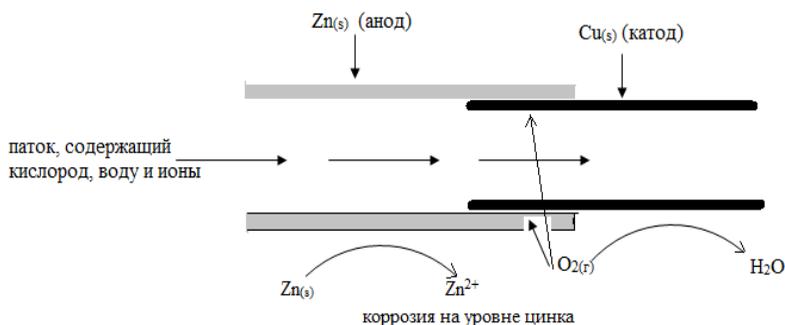


Рисунок 5.5. Образование гальванического элемента в трубопроводе

При образовании электрического контакта между медью и цинком коррозия цинка (более электроотрицательного металла) ускоряется, а меди прекращается. Происходящее можно схематично представить с помощью гальванического элемента (рис. 5.6).

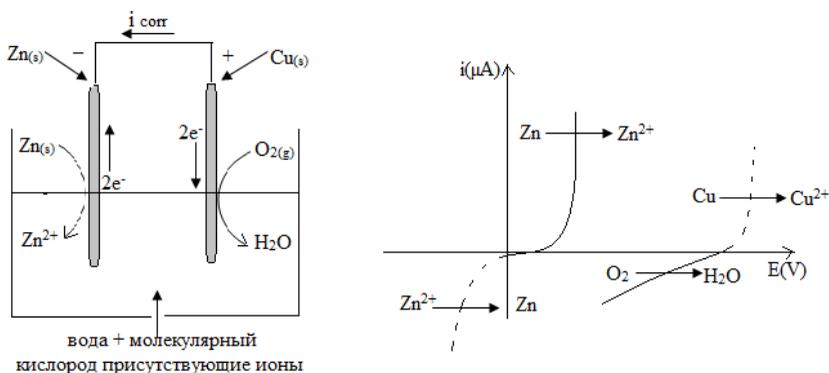
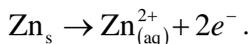


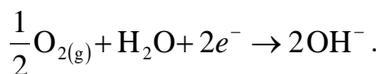
Рисунок 5.6. Гальванический элемент из цинка и меди

В этом случае коррозионный ток i_{corr} протекает от положительного полюса элемента (меди) к отрицательному (цинку).

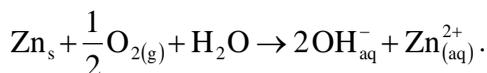
Цинк играет роль анода и окисляется:



Медь играет роль катода и наблюдается восстановление растворенного кислорода на меди:



Итоговым уравнением рассмотренной реакции будет:



Примечание. Медный электрод, играя роль катода, ведет себя как инертный электрод, и поэтому медь не появляется в итоговом уравнении.

5.8.3. Коррозия в условиях дифференциальной аэрации

Рассмотрим гвоздь, погруженный в водный раствор (гель агар-агара + фенолфталеин + $K_3Fe(CN)_6$). В верхней части раствора концентрация растворенного кислорода выше, чем в нижней. В таком случае говорят, что имеет место дифференциальная аэрация (рис. 5.7). При постоянной температуре, равной 25 °С, градиент концентрации кислорода создает анод (внизу) и катод (вверху), так как:

$$E_1 > E_2 \left(E = E^0 \left(\frac{O_2}{H_2O} \right) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(P_{O_2})^{\frac{1}{2}}}{p^{ref} \cdot [OH^-]^2} \right).$$

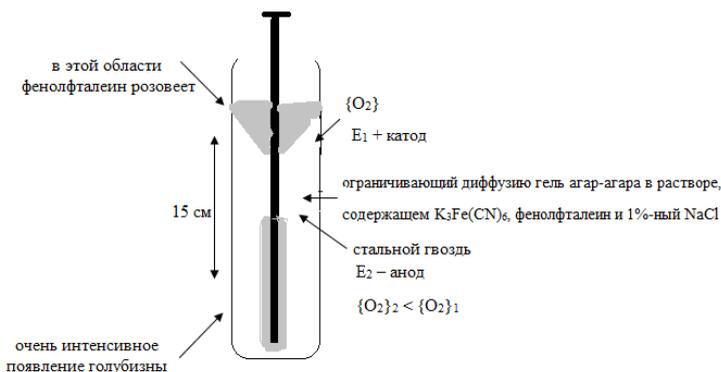


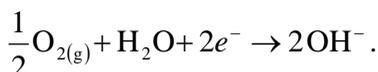
Рисунок 5.7. Элемент, образующийся в условиях дифференциальной аэрации или элемента Эванса

Образованный в таких условиях элемент будет стремиться уравнять концентрацию кислорода в нижней и верхней частях раствора. Электроны будут забираться железной пластиной со стороны обедненного по кислороду электролита (внизу) в соответствии с реакцией:



Примечание. Переход ионов Fe^{2+} в раствор легко наблюдать по голубому цвету формирующегося нерастворимого комплекса (турнбулевой сини).

Со стороны обогащенного по кислороду электролита (вверху) электроны будут захватываться кислородом в соответствии с сопряженной в щелочной среде восстановительной реакцией:



Парадоксально, но коррозия (окисление) происходит в зоне обедненного по кислороду электролита (анод). Этот пример экспериментально доказывает, что коррозия является электрохимической реакцией, в которой электронный обмен реализуется на различных участках электрода, а не химической окислительно-восстановительной реакцией.

Неравномерная коррозия позволяет интерпретировать локализацию коррозионных зон металлических деталей. Так, у стального судна коррозия интенсивнее происходит на наиболее глубоком уровне, где концентрация растворенного кислорода наименьшая, т.е. на киле. Таким же образом, когда деталь в виде стальной полосы помещается в аэрированную водную среду, ее коррозия преимущественно происходит на уровне наиболее глубокого погружения (наиболее бедное по концентрации кислорода место), вызывая ухудшение состояния вплоть до возможного образования трещин. В этом случае говорят о коррозионной пористости. Рассмотрим в качестве примера каплю воды, помещенную на стальную пластину (рис. 5.8). В центре капли, более бедной по содержанию кислорода, железо окисляется до ионов Fe^{2+} , тогда как на периферии капли происходит восстановление растворенного кислорода. Ионы Fe^{2+} диффундируют затем на периферию капли и в свою очередь окисляются при контакте с кислородом воздуха. Именно по этой причине ржавчина образует некий ореол, окружающий каплю воды.

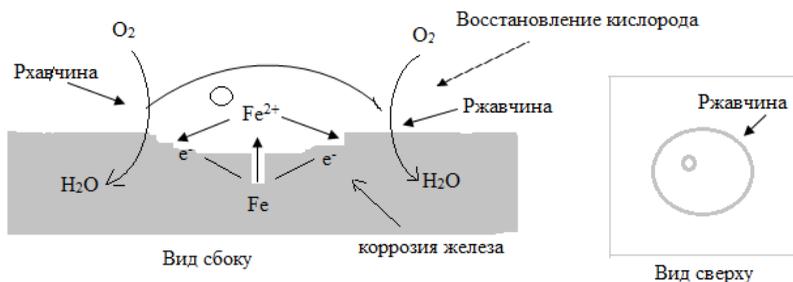


Рисунок 5.8. Эксперимент с каплей воды

5.9. Методы защиты от коррозии

Проблема защиты металлов от коррозии возникла почти в самом начале их использования. Люди пытались защитить металлы от атмосферного воздействия с помощью жира, масел, а позднее и покрытием другими металлами и, прежде всего, легкоплавким оловом. В трудах древнегреческого историка Геродота (V век до нашей эры) уже имеется упоминание о применении олова для защиты железа от коррозии. Задачей химиков было и остается выяснение сущности явлений коррозии, разработка мер, препятствующих или замедляющих её протекание. Коррозия металлов осуществляется в соответствии с законами природы и поэтому ее нельзя полностью устранить, а можно лишь замедлить. В зависимости от характера коррозии и условий ее протекания применяются различные методы защиты. Выбор того или иного способа определяется его эффективностью в данном конкретном случае, а также экономической целесообразностью. Существует большое количество методов защиты от коррозии. Их можно разделить на две группы: пассивные методы, которые связаны, в первую очередь, с затратами на материалы (различные покрытия, ингибиторы коррозии), и активные, связанные с энергетическими затратами (электрохимические методы с использованием источников тока).

5.9.1. Нанесение на металл защитного покрытия (пассивный метод)

Металлы и сплавы могут быть защищены такими покрытиями, как краски, лаки, покрытия из других металлов, основными свойствами которых являются не проницаемость и стойкость во времени и по отношению к воде. Прежде всего, защищаемая поверхность должна быть обработана. Эта обработка зависит от природы металла, от его металлургического прошлого, от состояния, в котором он находится в данный момент, и т.д. Она включает очистку от загрязнений, ржавчины и смазки, полировку поверхности. Первичная обработка обеспечивает чистоту металла, а полировка улучшает адгезионные свойства металлической поверхности и, таким образом, способствует более плотному прилеганию будущего покрытия. Лакокрасочные покрытия позволяют изолировать материал от окружающей его среды (вода, растворенный кислород). Чтобы покрытие было эффективным, краска должна наноситься несколькими последовательными слоями. Первичный слой (непроницаемый) обеспечивает плотное прилегание и, собственно говоря, защиту от коррозии (обычно этот слой имеет оранжевый цвет). Промежуточные слои и чистовой слой предназначены для защиты первичного слоя и придания металлическому изделию приятного вида (цвет, тонировка и т.д.).

***Примечание.** Защита от кислот, щелочей, коррозионно-активных жидкостей и газов может осуществляться с использованием прочно наносимых на поверхность металла слоев пластика (или резины) или краски (например, свинцового сурика).*

Металлические покрытия могут быть получены электролизом их раствора, содержащего катионы осаждаемого металла (цинкование, хромирование, никелированные и т.д.). В некоторых случаях (в частности, при цинковании) защищаемую деталь можно погрузить прямо в ванну расплавленного металла.

Защита от коррозии деталей, на которые наносится металлический слой, зависит в основном от того, какова склонность к окислению защищаемого и защищающего металлов.

Если защищающий металл окисляется легче (более электроотрицателен), чем защищаемый металл (например, цинк на железе), последний будет защищен, поскольку он контактирует с защитным слоем. Таким образом, нарушение покрытия не приведет

к коррозии защищаемого металла. С другой стороны, чтобы эффективная защита была долговременной, относительно быстрое окисление защищающего металла требует нанесения достаточно толстого слоя покрытия из этого металла.

Если защищающий металл окисляется труднее (менее электроотрицателен), чем защищаемый металл (например, никель на железе), малейший дефект защитного слоя вызовет гальваническую коррозию. Нужно убедиться, что защитный слой не содержит никаких дефектов, и тогда его относительно медленное расхождение (окисление) обеспечит долговременную защиту при достаточно тонком слое (10-100 нм).

5.9.2. Естественно защищенные от коррозии металлы

На примере железа и сталей мы рассмотрим явление коррозии, проявление которой слишком дорого обходится пользователям. Слой ржавчины (оксиды и гидроксиды железа) формируется при естественной коррозии железа и является рыхлым и проницаемым, что позволяет коррозии проникать все глубже и глубже. Существуют металлы, естественно защищенные от коррозии собственным оксидным слоем. Классический пример – алюминий. Он покрывается очень тонким защитным слоем оксида алюминия Al_2O_3 прозрачным и непроницаемым. Нержавеющая сталь представляет собой сталь, поверхность которой находится в пассивном состоянии. Эта сталь содержит минимум 13 мас. % хрома. Другим часто добавляемым в стали элементом является никель. Он имеет ту же кубическую гранецентрированную решетку, что упрощает введение хрома (кубическая объемноцентрированная решетка) в железо. Парадоксальная сопротивляемость нержавеющих сталей коррозии объясняется способностью хрома к окислению при контакте с окислительной средой (такой как воздух), в результате чего формируется очень тонкий поверхностный защитный слой оксида хрома Cr_2O_3 .

Примечание. Золото (Au), платина (Pt) ведут себя, как алюминий. Их слой оксида является защитным. Что касается меди, она корродирует до оксида меди. В присутствии диоксида углерода процесс идет через стадию образования гидроксикарбоната меди (II) (<<от серого до зеленого>>). Этот оксид меди (II)

имеет бледно-зеленый цвет и также является защитным. Его можно видеть, например, на крыше Парижской оперы.

5.9.3. Защита с использованием жертвенного (протекторного) анода

Защитить железо от коррозии можно путем использования жертвенного электрода. Для этого железо посредством электрического контакта соединяется с металлом M , который является более сильным восстановителем, т.е. более электроотрицательным металлом ($E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}} > E^\circ_{M^{n+}/M_s}$). В результате металл M будет играть роль анода вместо железа, которое будет функционировать в качестве катода (в этом случае восстановление растворенного кислорода будет происходить на железе).

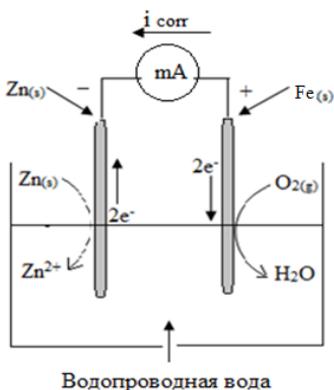


Рисунок 5.9 – Катодная защита железа жертвенным анодом

Пример. При соединении железа с цинком (коротким замыканием, показанным на рис. 5.10) окисляется только цинк. В то же время кислород на поверхности железа восстанавливается до H_2O .

Этот метод защиты очень часто применяется на судах, канализационных или стальных трубах (трубопроводах). Кусочки цинка или магния равномерно распределяют вдоль защищаемого объекта (для труб через каждые 100 м). Когда эти кусочки почти полностью растворяются, их заменяют новыми.

5.9.4. Катодная защита задаваемым током (активная защита)

Мы видели, что в некоторой области потенциалов металл находится в устойчивом состоянии. При этих потенциалах железо не взаимодействует с раствором и находится в элементарной форме. В такое защищенное от коррозии состояние можно привести стальную пластину, присоединив ее к источнику тока и задав соответствующий ток или потенциал. При катодной защите защищаемый металл соединяется с отрицательным полюсом (катодом) источника постоянного тока. Положительный полюс источника соединяется с инертным (платиновым) или жертвенным (цинк, магний и др.) анодом. Такая схема используется для защиты подземных трубопроводов.

5.9.5. Критерии выбора метода катодной защиты

Мы располагаем двумя методами катодной защиты. Один называется методом с жертвенным катодом и состоит в соединении защищаемого металла с защищающим. Другой метод называется методом с наложенным током (или потенциалом). Он состоит в соединении защищаемого металла с защищающим через источник внешнего тока (защищаемый металл присоединяется к отрицательному полюсу источника тока).

В указанных методах оба металла играют одну и ту же роль: защищаемая деталь играет роль катода, а другой металл (очень часто – цинк) играет роль жертвенного анода. Суммарно вся система представляет собой гальванический элемент. Системы без источника тока функционируют как коротко замкнутый элемент, тогда как система с заданным током (или потенциалом) функционирует как элемент в режиме ускоренного разряда. Во втором случае расход анода будет более быстрым; и наоборот, катод останется защищенным до тех пор, пока анодный материал полностью не израсходуется.

Обычно метод с жертвенным анодом используется для защиты металлических деталей в хорошо изученных и мало изменяющихся средах, например емкости в земле, корпус судна в мор-

ской воде. Но, когда среда обладает недостаточно хорошо определенными свойствами (грунты сложной природы), а защищаемая поверхность представляет особую важность, следует использовать метод с наложенным током. Этот метод применяют для защиты подземных трубопроводов, например, газопроводов.

5.9.6. Анодная защита

Анодная защита (или защита пассивацией) состоит в формировании электрохимическим путем (или, возможно, химическим) с помощью источника тока защитного (пассивирующего) оксидного слоя на поверхности защищаемого металла. Этот метод используется, в частности, для защиты алюминия. При пропускании электрического тока в кислом растворе между алюминиевым анодом и стальным катодом на поверхности алюминия создается слой оксида алюминия толщиной в несколько микрон. Этот слой в последующем обрабатывается термически, а затем красящим раствором, который заполняет поры. В результате получается так называемый анодированный алюминий.

5.9.7. Использование ингибиторов коррозии

Ингибиторы (замедлитель) коррозии являются химическими веществами, добавляемыми в малых количествах в коррозионную среду, чтобы замедлить процесс коррозии металла. Молекулы ингибитора образуют барьер, затрудняя подход к металлу молекул, вызывающих коррозию. Они способны также увеличить ранее существовавший барьер, например в виде оксида. В некоторых случаях происходит формирование защитного слоя в результате реакции между катионами металла и ингибитором. Анодными ингибиторами являются в большинстве случаев, щелочные реактивы или фосфаты, которые формируют осадок при взаимодействии с катионами металла. Ингибиторами коррозии являются также органические молекулы, которые адсорбируются на металле.

Примеры решения задач

1. Склепаны два металла. Укажите, какой из металлов подвергается коррозии:

а) Mn – Al; б) Sn – Bi .

Решение.

а) Al в ряду напряжений находится перед марганцем и имеет более отрицательное значение стандартного электродного потенциала, поэтому при контакте этих двух металлов Al будет анодом, а Mn – катодом. Окисляться, т.е. подвергаться коррозии, будет алюминий.

б) В этом случае корродировать будет олово, т.к. в ряду напряжений оно расположено впереди висмута и, следовательно, является электрохимически более активным.

Ответ: Al, Sn.

2. Какие из нижеперечисленных металлов выполняют для свинца роль анодного покрытия: Pt, Al, Cu, Hg?

Решение.

Анодное покрытие – это нанесение на защищаемое изделие электрохимически более активного металла. Из перечисленных металлов электрохимически более активным (по сравнению со свинцом) является алюминий (см. ряд напряжений металлов).

Ответ: Al.

3. Какие из нижеперечисленных металлов выполняют для свинца роль катодного покрытия: Ti, Mn, Ag, Cr?

Решение.

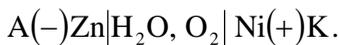
Катодное покрытие – это нанесение на защищаемое изделие электрохимически менее активного металла. Из перечисленных металлов электрохимически менее активным (по сравнению со свинцом) является серебро (см. ряд напряжений металлов).

Ответ: Ag.

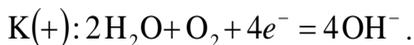
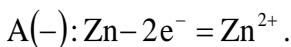
4. Укажите продукт коррозии при контакте Zn – Ni в нейтральной среде.

Решение.

При контакте двух металлов различной электрохимической активности возникает гальванический элемент. В нейтральной среде его схема выглядит следующим образом:



Так как цинк электрохимически более активен (см. ряд напряжений металлов), он будет окисляться (корродировать). На никеле будет протекать восстановительный процесс (в нейтральной среде – кислородная деполяризация):



Продукт коррозии – $Zn(OH)_2$.

Ответ: $Zn(OH)_2$.

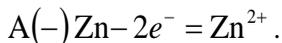
5. Укажите продукт коррозии при контакте $Zn - Ni$ в кислой среде (HCl).

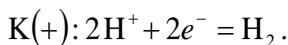
Решение.

При контакте двух металлов различной электрохимической активности возникает гальванический элемент. Его схема для кислой среды раствора:



Так как цинк электрохимически более активен (см. ряд напряжений металлов), он будет окисляться (корродировать). На никеле будет протекать восстановительный процесс (в кислой среде – водородная деполяризация):





Продукт коррозии: $ZnCl_2$.

Ответ: $ZnCl_2$.

6. Какими свойствами будут обладать оксидные пленки на металлах рубидии Rb и марганце Mn, образующих соответствующие оксиды R_2O , MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ?

Решение.

Для определения свойств оксидных пленок воспользуемся формулой Бедворса – Пиллинга:

$$\rho_{Rb} = 1,53 \text{ г} / \text{см}^3,$$

$$V_{ok} M / V_{MeOk} An = p_{Me} / p,$$

$$\rho_{Rb} = 1,53 \text{ г} / \text{см}^3,$$

$$\frac{V_{ok}}{V_{Me}} = \frac{(85 \cdot 2 + 16) \cdot 1,53}{85 \cdot 2 \cdot 3,53} = 0,5.$$

Оксидная пленка на рубидии не обладает защитными свойствами, т.к. не является сплошной.

$$p_{Mn} = 7,4 \text{ г} / \text{см}^3, p_{MnO} = 5,4 \text{ г} / \text{см}^3,$$

$$p_{Mn_2O_3} = 4,5 \text{ г} / \text{см}^3, p_{Mn_2O_4} = 4,8 \text{ г} / \text{см}^3,$$

$$V_{ok} / V_{Me} = (55 + 16) \cdot 7,4 / 55 \cdot 1 \cdot 5,4 = 1,77,$$

$$V_{ok} / V_{Me} = (55 + 16 \cdot 3) \cdot 7,4 / 55 \cdot 2 \cdot 5,4 = 2,36,$$

$$V_{ok} / V_{Me} = (55 \cdot 3 + 16 \cdot 4) \cdot 7,4 / 55 \cdot 3 \cdot 4,8 = 1,9.$$

Все оксидные пленки, образующиеся на марганце, являются сплошными и защитными, т.к. $V_{ok} / V_{Me} > 1$, но меньше 2,5.

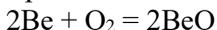
7. При коррозии бериллиевой пластины весом 300 г и поверхностью 164 мм, на воздухе прокорродировало 10 % от массы бериллия в течение трех суток. Вычислите объемный показатель коррозии, считая, что продуктом коррозии является оксид бериллия и что внешние условия нормальные.

Решение.

Вычислим убыль массы бериллиевой пластины, т.е. сколько граммов бериллия про корродировало:

$$m = m \cdot 0,1 = 300 \cdot 0,1 = 30 \text{ г.}$$

Составим уравнение реакции взаимодействия бериллия с кислородом и найдем из него объем поглощенного кислорода:



2 моль 1 моль

2 · 9 г/моль; 22,4 л

$$V_{\text{O}_2} = 30 \cdot 22,4 / 18 = 37,3.$$

Вычислим объемный показатель, учитывая, что $S = 1,64 \text{ см}^2$, а $\tau = 3 \cdot 24 = 72 \text{ час}$:

$$K_{\text{об}} = V_{\text{O}_2} / (S \cdot \tau) = 37300 / (1,64 \cdot 72) = 316 \text{ см}^3 / \text{см}^2 \cdot \text{час.}$$

8. Оценить коррозионную стойкость меди на воздухе при высокой температуре. Медная пластина размером 50x40x2 мм после 12 суток окисления и снятия продукта коррозии весила 35,798 г.

Решение.

Вычислим площадь поверхности медной пластины:

$$S = 2(5 \cdot 4) + 2(5 \cdot 0,2) + 2(4 \cdot 0,2) = 43,6 \text{ см}^2$$

Вычислим массу пластины до начала коррозии:

$$m = V \cdot \rho = 5 \cdot 4 \cdot 0,2 \cdot 8,96 = 35,84 \text{ г.}$$

Вычислим убыль массы медной пластины:

$$m = m_1 - m_2 = 35,84 - 35,798 = 0,042 \text{ г.}$$

Вычислим глубину коррозии:

$$h = m / Sp = 0,042 / 43,6 \cdot 8,96 = 0,0011 \text{ мм.}$$

Вычислим глубинный показатель

$$K = h \cdot 365 / \tau = 0,0011 \cdot 365 / 12 = 0,03 \text{ мм/год.}$$

По десятибалльной шкале коррозионной стойкости металлов определяем, что в данных условиях меди соответствует 4 балла, и она относится к стойким металлам.

❖ Задачи для самостоятельной работы студента

Задача 1. В каком случае цинк корродирует быстрее: в контакте с никелем, железом или с висмутом? Ответ поясните. Напишите для всех случаев уравнение электрохимической коррозии в серной кислоте. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на кальции, обладать защитными свойствами?

Задача 2. Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты железа. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии во влажной среде, насыщенной кислородом. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на алюминии, обладать защитными свойствами?

Задача 3. Деталь сделана из сплава, в состав которого входит магний и марганец. Какой из компонентов сплава будет разрушаться при электрохимической коррозии? Ответ подтвердите уравнениями анодного и катодного процесса коррозии: а) в кислой среде; б) в кислой среде, насыщенной кислородом. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на олове, обладать защитными свойствами?

Задача 4. С целью защиты от коррозии цинковое изделие покрыли оловом. Какое это покрытие: анодное или катодное? Напишите уравнение атмосферной коррозии данного изделия при нарушении целостности покрытия.

Задача 5. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под влиянием капли, является анодным, а какой катодным? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на никеле, обладать защитными свойствами?

Задача 6. Сплав содержит железо и никель. Какой из названных компонентов будет разрушаться при атмосферной коррозии? Приведите уравнение анодного и катодного процессов.

Задача 7. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо? Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в азотной кислоте. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на свинце, обладать защитными свойствами?

Задача 8. Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты никеля. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии в среде азотной кислоты.

⇨ **Вопросы и задания**

1. В каком случае цинк корродирует быстрее: в контакте с медью или в контакте с алюминием? Ответ поясните. Напишите для обоих случаев уравнение электрохимической коррозии в кислой среде. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на кальции, обладать защитными свойствами?

2. Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты меди. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии во влажной среде, насыщенной кислородом. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на алюминии, обладать защитными свойствами?

3. Деталь сделана из сплава, в состав которого входят магний и хром. Какой из компонентов сплава будет разрушаться при электрохимической коррозии? Ответ подтвердите уравнениями анодного и катодного процесса коррозии: а) в кислой среде; б) в кислой среде, насыщенной кислородом. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на олове, обладать защитными свойствами?

4. С целью защиты от коррозии цинковое изделие покрыли кобальтом. Какое это покрытие: анодное или катодное? Напишите уравнение атмосферной коррозии данного изделия при нарушении целостности покрытия.

5. Если на железный предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под влиянием капли, является анодным, а какой катодным? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на никеле, обладать защитными свойствами?

6. В подкисленный серной кислотой раствор бихромата калия поместили две железные пластины, одна из которых частично покрыта цинком, а другая – оловом. Напишите для обоих случаев уравнение анодного и катодного процессов.

7. Сплав содержит олово и алюминий. Какой из названных компонентов будет разрушаться при атмосферной коррозии? Приведите уравнение анодного и катодного процессов. Оцените коррозионную стойкость цинка на воздухе при высоких температурах.

8. С целью защиты от коррозии магниевое изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие: анодное или катодное? Напишите уравнения анодного и катодного процессов коррозии в кислой среде при нарушении целостности покрытия. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на магнии, обладать защитными свойствами?

9. Почему химически чистая медь является более стойким против коррозии, чем техническая медь? Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технической меди во влажном воздухе и в азотной кислоте. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на алюминии, обладать защитными свойствами?

10. Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты железа. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии в среде азотной кислоты. Оценить коррозионную стойкость железа на воздухе при высоких температурах.

11. Деталь сделана из сплава, в состав которого входят алюминий и сурьма. Какой из компонентов сплава будет разрушаться при электрохимической коррозии? Ответ подтвердите уравнениями анодного и катодного процесса коррозии: а) в кислой среде; б) в кислой среде хромата калия, подкисленного соляной кислотой. Будет ли оксидная пленка, образующаяся на барии, обладать защитными свойствами?

Литература

1. Андреев И.Н. Коррозия металлов и их защита. – Казань: Татарское книжное издательство, 1979.

2. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. – Л.: Химия, 1989.

3. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меаалле-Рено. Электрохимия. – М: Техносфера, 2008. – 360 с.

4. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: Учебное пособие. – М.: ООО ТИД "Альянс", 2006. – 472 с.

Учебное издание

Оспанова Алья Капановна
Шабикова Гаухар Бахиткиреевна
Сыздыкова Лэйля Ибрашовна

**ТЕОРИИ И ПРОБЛЕМЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Редактор *Г. Бекбердиева*
Компьютерная верстка *М. Өткірбай*
Дизайн обложки *К. Абдрахманова*

ИБ № 14198

Подписано в печать 20.04.2021. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 12,0 п.л. Тираж 70 экз. Заказ № 1040.

Издательский дом «Қазақ университеті» Казахского национального
университета им. аль-Фараби. 050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.

Отпечатано в типографии Издательского дома «Қазақ университеті».