

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
**«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьёв**

# **ЭЛЕКТРОХИМИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Учебное пособие

Издательство  
Томского политехнического университета  
2008

УДК 621.351(075.8)

ББК 31252я73

К 82

**Кривобоков В.П.**

К82 Электрохимия топливных элементов: учебное пособие / В.П. Кривобоков, Н.С. Сочугов, А.А. Соловьёв. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 155 с.

ISBN 5-98298-227-X

В пособии освещаются основные понятия электрохимии, в кратком изложении дается теория электролитов, описываются равновесные и неравновесные электрохимические системы, электрохимические ячейки с расплавленными и твердыми электролитами, методы экспериментальных и теоретических исследований электрохимических процессов.

Разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Технологии водородной энергетики, энергосбережение и возобновляемые источники энергии» и предназначено для студентов физико-технических факультетов вузов.

**УДК 621.351(075.8)**

**ББК 31252я73**

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета

*Рецензент*

Доктор технических наук, профессор ТУСУРа

*Е.М. Окс*

**ISBN 5-98298-227-X** © Кривобоков В.П., Сочугов Н.С., Соловьёв А.А., 2008  
© Томский политехнический университет, 2008  
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	6
1. Основные понятия физической химии.....	11
1.1. Структура вещества, химические реакции. ....	11
1.2. Электронная структура атомов.....	15
1.2.1. Квантовые числа .....	16
1.2.2. Электронная структура атома.....	21
1.3. Периодическая система элементов.....	24
1.3.1. Периоды .....	26
1.3.2. Группы .....	27
1.3.3. Периодичность и тенденции изменения характеристик атомов.....	28
1.4. Химические связи .....	32
1.4.1. Длина и энергия связи .....	33
1.4.2. Дипольный момент .....	34
1.4.3. Валентность .....	35
1.4.4. Типы химических связей .....	36
1.5. Метод гибридных молекулярных орбиталей .....	39
1.5.1. Орбитали разрыхляющие и связывающие.....	39
1.5.2. $\sigma$ - и $\pi$ -орбитали.....	41
1.5.3. Гибридизация s- и p-орбиталей .....	42
1.6. Контрольные вопросы к главе 1 .....	44
2. Введение в химическую термодинамику .....	46
2.1. Основные понятия химической термодинамики.....	46
2.2. Термодинамические потенциалы.....	47
2.3. Условия химического равновесия.....	50
2.4. Растворы.....	52
2.4.1. Классификация растворов .....	52
2.4.2. Концентрация растворов.....	53
2.4.3. Сольватация .....	54
2.4.4. Парциальные молярные величины.....	54
2.4.5. Активность .....	56
2.4.6. Осмос.....	56
2.5. Основные понятия электрохимии .....	58
2.5.1. Растворы электролитов .....	58
2.5.2. Электролитическая диссоциация в растворе.....	60
2.5.3. Водородный показатель (pH).....	62
2.5.4. Растворы сильных электролитов.....	63
2.5.5. Типы окислительно-восстановительных реакций .....	65
2.6. Контрольные вопросы к главе 2 .....	66
3. Неравновесные и равновесные электродные процессы. ....	67
3.1. Основные понятия. Законы Фарадея.....	67
3.2. Движение ионов в электрическом поле. Числа переноса.....	69

3.3. Электрическая проводимость электролитов. Удельная электрическая проводимость.....	71
3.4. Молярная электрическая проводимость.....	72
3.5. Электрическая проводимость твердых и расплавленных электролитов.....	75
3.6. Равновесные электродные процессы.....	76
3.6.1. Общие понятия.....	76
3.6.2. ЭДС электрохимической системы. Электродный потенциал .	78
3.6.3. Классификация электродов.....	82
3.7. Контрольные вопросы к главе 3.....	85
4. Граница раздела электрод–электролит: структура и кинетика переноса заряда.....	86
4.1. Двойной слой на границе раздела электрод–электролит.....	86
4.1.1. Структура, заряд и емкостные характеристики.....	86
4.1.2. Влияние специфической адсорбции ионов на структуру двойного слоя.....	93
4.1.3. Влияние адсорбции нейтральных молекул на структуру двойного слоя.....	96
4.1.4. Структура границ раздела полупроводник–электролит и изолятор–электролит.....	99
4.2. Одностадийные и многостадийные реакции.....	100
4.3. Лимитирующая стадия.....	102
4.4. Зависимость плотности тока от потенциала в электрохимических реакциях.....	104
4.4.1. Классический подход к определению параметров кинетики электродных процессов.....	104
4.4.2. Квантово-механическое описание.....	109
4.5. Концепция активационного (электрохимического) перенапряжения. Выражение для плотности тока как функции активационного перенапряжения. Сопротивление переносу заряда.....	113
4.6. Другие типы перенапряжений и их влияние на зависимость плотности тока от потенциала.....	115
4.6.1. Диффузионное перенапряжение.....	115
4.6.2. Реакции с активационным и диффузионным перенапряжением.....	119
4.3.3. Омическое перенапряжение.....	120
4.7. Электрокатализ.....	121
4.8. Контрольные вопросы к главе 4.....	126
5. Основные характеристики топливных элементов.....	127
5.1. Базовые электрохимические процессы.....	127
5.2. Типы топливных элементов.....	130
5.3. Термодинамика топливных элементов.....	135
5.3.1. Стандартная свободная энергия и изменение энтальпии.....	135

5.3.2. Влияние температуры и давления на термодинамический обратимый потенциал $V_R$ .....	136
5.3.3. Параметры реакций в некоторых типах ТЭ .....	136
5.4. Кинетика электродных процессов .....	137
5.4.1. Роль кинетики электродных процессов и электрокатализа на характеристики ТЭ .....	138
5.4.2. Зависимость потенциала от плотности тока .....	139
5.5. Анализ характеристик топливного элемента .....	140
5.5.1. Потенциал ячейки .....	140
5.5.2. Эффективность .....	140
5.5.3. Дифференциальное сопротивление .....	141
5.5.4. Плотность мощности .....	142
5.6. Выделение тепла .....	142
5.7. Влияние кинетики электродных процессов на характеристики ТПТЭ и метанольных ТЭ .....	143
5.7.1. Методология анализа .....	144
5.7.2. Влияние плотности тока обмена .....	145
5.8. Параметр Тафеля .....	148
5.9. Омическое сопротивление .....	150
5.10. Параметры массопереноса .....	150
5.11. Контрольные вопросы главе 5 .....	152
Список литературы .....	154

## ВВЕДЕНИЕ

Рождение электрохимии как науки следует отнести к 1791 году, когда Л. Гальвани, проводя опыты с лягушками, обнаружил сокращение мышц ноги лягушки при касании нерва металлическим скальпелем. В 1800 г. А. Вольта показал, что система, состоящая из серебряной и цинковой пластинок, разделенных пористой мембраной, смоченной раствором соли, способна создавать электрический ток во внешней цепи. Это стало доказательством возможности превращения химической энергии в электрическую. В этом же году У. Николсоном было продемонстрировано существование обратного процесса. Поместив в раствор кислоты два платиновых проводника, подключенных к выводам батареи Вольта, он обнаружил, что на электродах выделяются пузырьки водорода и кислорода. Таким образом, была доказана возможность превращения электрической энергии в химическую.

Одним из пионеров электрохимии был Майкл Фарадей, открывший два количественных закона электролиза. По Фарадею, движение электронов во внешней цепи связано с движением заряженных частиц в электролите, т. е. положительно заряженные ионы (катионы) движутся по направлению к катоду, а отрицательно заряженные ионы (анионы) движутся по направлению к аноду. Электрохимический элемент (топливный элемент), похожий на элемент Вольта, был изобретен Вильямом Груве в 1839 году. Если продукты электролиза воды (водород и кислород) подвести к двум платиновым электродам нескольких элементов, соединенных последовательно (рис. 1), то во внешней цепи генерируется электрический ток, который Груве опять использовал для электролиза воды. Такая спонтанная реакция, обратная электролизу воды, эквивалентна химическому сжиганию водорода с образованием воды, но при этом позволяет получать электрическую энергию.

В настоящее время электрохимия – это раздел физической химии, в котором изучаются процессы и законы взаимного превращения электрической и химической форм энергии. Электрохимия также изучает физико-химические свойства ионных проводников, явления, происходящие на границах раздела фаз с участием электронов и ионов. Электрохимические системы и явления изучаются как в равновесных усло-

виях (без протекания электрического тока), так и в неравновесных условиях, когда через систему протекает электрический ток измеримых значений. В наиболее общем виде определение электрохимии, как области науки, можно свести к следующему: «Электрохимия изучает законы взаимного превращения химической и электрической форм энергии и системы, где эти превращения имеют место». Это означает, что область интересов электрохимии очень широка, поскольку практически все химические реакции по своей природе являются реакциями электрическими.

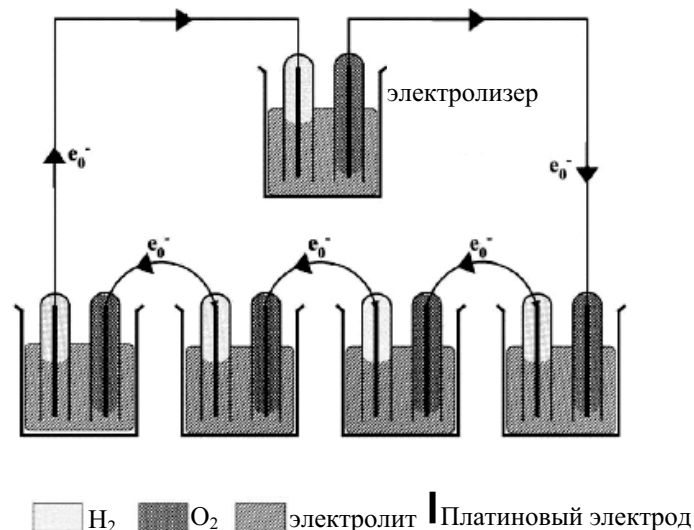


Рис. 1. Первый топливный элемент Груве (1839 г.).

Четыре топливных элемента соединены последовательно, а электричество, получаемое при окислении водорода, опять используется для электролиза воды

Чтобы лучше очертить круг явлений, изучаемых электрохимией, необходимо понять различия между химическими и электрохимическими реакциями. Рассмотрим эти отличия на следующем примере. Если опустить цинковую пластинку в раствор сульфата меди, то мы обнаружим, что поверхность цинковой пластинки постепенно покрывается медью, а со временем будет ослабевать и окраска раствора сульфата меди. Протекающая при этом химическая реакция восстановления меди записывается следующим образом:



Индексы «s» (solid) у цинка и меди означают, что эти элементы находятся в твердом состоянии. В этой реакции атомы меди восстанавливаются (принимают электроны), а атомы цинка окисляются (отдают электроны), т. е. происходят следующие изменения:



Индексы «aq» (aqua) в данном случае означают нахождение ионов атомов в растворе. Атомы цинка переходят из твердого тела в виде ионов в раствор, теряя при этом два электрона, а ионы меди, наоборот, приобретая два электрона, переходят в твердое состояние.

Однако реакция с участием тех же исходных веществ и формированием того же конечного продукта может быть осуществлена и другим образом (рис. 2). Возьмем емкость, разделенную пористой перегородкой, в одну часть которой нальем раствор сульфата цинка, а в другую – раствор сульфата меди. Опустим в соответствующие растворы цинковую и медную пластинки. Соединим пластинки электрической цепью, включающей проводники, ключ и амперметр. Мы увидим, что на медной пластинке опять выделяется медь, а цинковая пластинка растворяется, но происходит это только в том случае, если замкнут ключ (К) во внешней цепи. Определив с помощью амперметра направление тока, мы выясним, что электроны движутся от цинковой пластинки к медной. Таким образом, вновь реализуются реакции (2) и (3), но качественным отличием процесса, происходящего на рис. 2 от процесса на рис. 1 является то, что передача электронов осуществляется по внешней электрической цепи. Суммарная реакция (2) и (3) является примером реакции электрохимической. Электрохимические реакции являются гетерогенными, т. е. протекают только вблизи межфазной границы, тогда как реакции химические могут протекать в любом месте. Устройство на рис. 2 представляет собой вариант электрохимической ячейки – гальванический элемент.

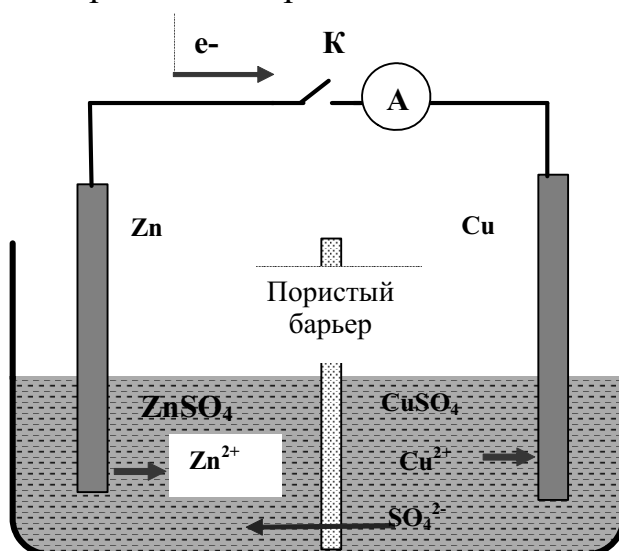


Рис. 2. Гальванический элемент



Важнейшим практическим следствием различия химической и электрохимической реакции является то, что при электрохимическом способе проведения реакции значительная часть химической энергии превращается в электрическую энергию, а в химической реакции вся энергия выделяется в виде тепла. Для осуществления электрохимической реакции необходима электрохимическая цепь, состоящая из металлических или других проводников первого рода (носителями в которых являются электроны) и проводник второго рода (переносчиком заряда в котором являются ионы) – раствор электролита, расплав или твердый электролит. Важнейшую роль играют границы раздела фаз: между электродами и электролитом, между различными материалами электродов и различными электролитами.

Электрохимию можно разделить на две составные части:

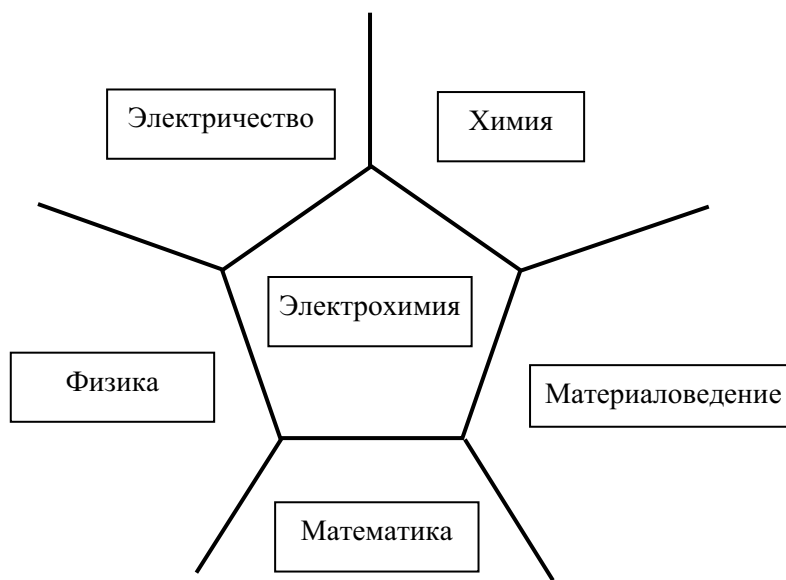
- ионика – изучающая поведение ионов в растворах (водных и неводных), расплавах солей и в твердых электролитах;
- электродика – изучающая границы раздела электрод–электролит, через которые происходит перенос электронов.

В первой половине XX века исследования велись, в основном, в области ионики. Были получены фундаментальные результаты, позволившие ответить на следующие вопросы: взаимодействие ионов с другими ионами и растворителем; явления переноса ионов в растворителе; особенности поведения протона по сравнению с другими ионами, касающиеся механизмов сольватации, подвижности, переноса протонов.

Однако в середине прошлого века центр исследований в электрохимии сместился от ионики к электродике. Центром исследований здесь являлась структура границы раздела (твердое тело – жидкость, твердое тело – твердое тело, жидкость – жидкость, жидкость – газ) и процессы переноса заряда через эти границы.

В XX веке электрохимия чрезвычайно расширила области своих интересов. Теперь она представляет собой разветвленную отрасль науки с многочисленными практическими применениями. Именно в этот период множество приборов, основанных на принципах электрохимии, прочно вошли в быт человека. В качестве примера можно привести и свинцово-кислотные аккумуляторы для автомобилей, и литиевые батареи для сотовых телефонов. Уже многие десятилетия электролиз используется в металлургии цветных металлов, в химической промышленности, гальванотехнике. Электрохимические процессы лежат в основе многих методов анализа веществ, широко используются в медицине. С другой стороны, от 10 до 20 % выплавляемого ежегодно металла разрушается под действием коррозии, которая является электрохимическим процессом.

Проблемы развития водородной энергетики делают электрохимию одной из ведущих наук XXI века, от успехов которой будет зависеть и энергетическая безопасность человечества, и развитие многих отраслей промышленности. В соответствии с кругом своих задач, электрохимия находится в тесной взаимосвязи с другими естественно-научными дисциплинами. В первую очередь среди таких дисциплин следует назвать математику, физику, материаловедение, химию, основы электричества (рис. 3).



*Рис. 3. Взаимосвязь электрохимии с другими науками*

Настоящий курс рассчитан на студентов-физиков, обучающихся по специальности водородная энергетика и имеющих достаточный уровень знаний в области общей физики, математики, материаловедения и основ электричества, поэтому курс не включает сведения об этих дисциплинах.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В этой главе для удобства дальнейшей работы будут приведены основные определения и краткие сведения из курсов атомной физики и химии.

## 1.1. Структура вещества, химические реакции

Атом – наименьшая (неделимая химическим путем) часть элемента, сохраняющая все свойства, определенные зарядом ядра и электронной оболочкой. Ядро атома состоит из двух типов частиц – нейтронов (нейтральных) и протонов (с положительным зарядом). Масса протона и нейтрона одинакова и в 1835 раз превышает массу электрона. В атоме число электронов, вращающихся вокруг ядра, совпадает с числом протонов в ядре. Электроны удерживаются у ядра силами электростатического притяжения. Атом остается нейтральным, пока за счет внешних сил не будет изменено количество электронов. Диаметр атома определяется количеством электронов и их орбитами и составляет порядка  $10^{-8}$  см. Диаметр ядра составляет  $10^{-12} \dots 10^{-13}$  см.

Атомное число  $Z$  – число протонов в ядре атома. Водород H имеет атомный номер 1 (содержит 1 протон в ядре), фермий Fm имеет атомный номер 100 (содержит 100 протонов). Атомный номер  $Z$  также равен числу электронов в электронейтральном атоме.

Химический элемент – вещество, состоящее из атомов с одинаковым атомным номером.

Массовое число атома  $A$  равно сумме числа протонов  $Z$  и числа нейтронов  $N$  в атомном ядре ( $A = Z + N$ ). Не все атомы одного и того же химического элемента имеют одинаковое массовое число, поскольку в ядре может содержаться различное количество нейтронов  $N$ . Атомы одного и того же элемента, имеющие различное число нейтронов  $N$ , а, следовательно, различные массовые числа  $A$ , называются изотопами. Большинство элементов, существующих в природе имеют изотопы, но некоторые, например, бериллий и фтор – моноизотопны. В обозначении элемента  $Z$  и  $A$  указываются следующим образом:  ${}^{26}_{12}\text{Mg}$ , допускается также написание  ${}_{12}\text{Mg}^{26}$ .

Атомная масса – масса атома в атомных единицах массы (а. е. м.). За единицу а. е. м. принята 1/12 массы изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ .

Молекула – наименьшая частица вещества, определяющая его свойства, способная к самостоятельному существованию. Состоит из одинаковых или разных атомов. Молекулы, образованные одинаковыми атомами, называются простыми ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ). Молекулы, образованные разными атомами, – сложными, например: хлорид натрия ( $\text{NaCl}$ ), вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ), метан ( $\text{CH}_4$ ).

Ионы- одно- или многоатомные частицы с некомпенсированным зарядом, образующиеся в результате отрыва или присоединения одного или нескольких электронов от атома или молекулы с образованием энергетически устойчивых электронных оболочек:



Катион – частица с положительным зарядом (с утраченным электроном).

Анион – частица с отрицательным зарядом (с приобретенным электроном). Анионы, состоящие из одного атома или нескольких одинаковых атомов, называют по элементу с окончанием «-ид»:  $\text{H}^-$  – гидрид,  $\text{O}^-$  – оксид.

Степень окисления – условный заряд атома, полученный в предположении, что химическое соединение, в которое входит атом, состоит из ионов. Обозначается арабской цифрой со знаком «+» или «-» в виде верхнего правого индекса символа элемента:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . В простых веществах ( $\text{H}_2$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{O}_2$ ) степень окисления равна нулю. Алгебраическая сумма степеней окисления атомов молекулы равна нулю, а степень окисления иона – его заряду.

Радикалы – частицы, образующиеся при разрыве химической связи и (или) содержащие некомпенсированную валентность.

Важную роль в понимании и описании химических процессов играет закон Авогадро: В равных объемах любых газов, взятых при одинаковых условиях, содержится одинаковое число молекул. Образец любого элемента с массой в граммах, численно равной атомному весу элемента, содержит  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  атомов. Например, атомный вес кислорода 15,999, следовательно 15,999 г кислорода будут содержать  $6,022 \times 10^{23}$  атомов. Число  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  называется числом Авогадро и позволяет предсказать точное количество химического элемента, необходимое для проведения реакции.

Моль – количество единиц чего-либо (атомов, ионов, молекул, радикалов, электронов и др.), равное числу Авогадро. Согласно официальному определению моля как единицы измерения в системе СИ – это

количество вещества, которое содержит столько же элементарных частиц этого вещества, сколько содержится атомов в 0,012 кг углерода  $^{12}\text{C}$ .

Молярный объем – объем, занимаемый одним молем чистого вещества. Он зависит от плотности вещества, меняется с температурой, благодаря термическому расширению, а также с давлением. Для твердых тел и жидкостей эти изменения обычно малы, поэтому значения, приведенные для давления 1 атм и температуры 25 °С могут применяться в достаточно широком диапазоне. Объем моля любого газа при нормальных условиях равен  $22,4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Химическая (молекулярная) формула соединения отражает количества каждого типа атомов, присутствующих в молекулярной единице соединения. Поскольку каждое химическое вещество состоит из определенных атомов, каждое такое вещество может быть описано химической формулой.

Эмпирическая формула (или простейшая формула) соединения дает относительные количества различных элементов в соединении, выраженные с минимально возможными индексами. Например, сахар имеет химическую формулу молекулы  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ , а эмпирическая формула сахара –  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Некоторые твердые соединения не существуют как дискретные молекулы, атомы в них встроены в трехмерную ионную или атомную решетку. Состав таких веществ записывается эмпирической формулой, которая отражает минимальное число положительных и отрицательных ионов, необходимое для построения электрически нейтральной единицы. Например, формула обычной поваренной соли  $\text{NaCl}$ , однако, эта формула эмпирическая, поскольку молекулы  $\text{NaCl}$  не существует. Кристалл твердой соли состоит из вложенных друг в друга решеток ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Если кристалл соли нагреть до температуры плавления (801 °С), то он превратится в жидкость, состоящую из тех же ионов. Но при нагревании выше 1430 °С, соль будет испаряться в виде дискретных молекул  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ .

Структурная формула – форма записи, содержащая информацию о структуре молекулы, – порядке, в котором атомы соединены химическими связями. Структурная формула может быть представлена в одно-, двух- или трехмерном виде. Важность структурных формул особенно высока в органической химии, где сотни веществ могут иметь одинаковые эмпирические и даже молекулярные формулы. Например, этанол и диэтиловый эфир имеют одинаковую химическую формулу  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , но разные структурные формулы (рис. 1.1), что определяет разницу свойств этих соединений.

Молекулярная масса – относительная масса одной структурной молекулы, выраженная в а. е. м. (1/12 атома  $^{12}\text{C}$ ). Молекулярная масса равна сумме атомных масс, входящих в молекулу атомов.

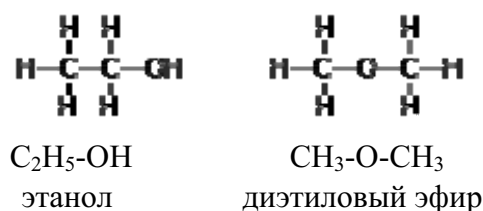


Рис. 1.1. Структурные формулы молекул этанола и диэтилового эфира

Формульная масса – то же самое, что молекулярная масса. Применяется в случаях, когда дискретных молекул вещества не существует.

Молярная масса – масса одного моля вещества, численно совпадающая с относительными массами атомов, ионов, молекул, радикалов и других частиц, выраженными в  $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Взаимодействие химических соединений записывается с помощью химических уравнений, отражающих материальный баланс всех реагирующих веществ. В химической реакции образования молекулы число взаимодействующих атомов остается неизменным, происходит только их перегруппировка с разрушением исходных веществ. Например, взаимодействие водорода и кислорода с образованием воды может быть записано с помощью следующего уравнения химической реакции:



Коэффициенты перед формулами химических соединений называются стехиометрическими.

Можно выделить четыре основных типа химических реакций:

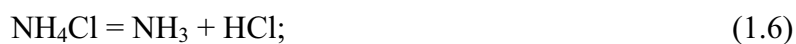
1) соединения:



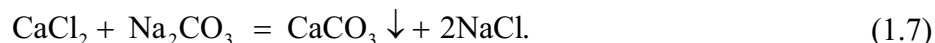
2) замещения:



3) разложения:



4) обмена:



Реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления всех или некоторых реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными.

## 1.2. Электронная структура атомов

В 1924 г. Луи де Бройль высказал гипотезу, что любая частица, как и свет имеет корпускулярно-волновую природу. Каждой частице с импульсом  $p$  соответствует волновой процесс с длиной волны  $\lambda$ , т. е.  $\lambda = h/p$ . Чем меньше масса частицы, тем больше длина волны. В течение последующих двух лет это предположение было подтверждено в экспериментах по дифракции электронов на металлической пластинке. В 1927 г. Вернер Гейзенберг сформулировал постулат, согласно которому невозможно одновременно определить положение частицы в пространстве и ее импульс. Принцип неопределенности стал основой для построения теории атома и играет огромную роль в понимании природы химических связей между атомами и структурой молекул.

Появление теорий де Бройля и Гейзенберга помогло устранить недостатки моделей атома Резерфорда и Бора. Классическая теория предсказывала, что ускоренно движущийся электрический заряд должен излучать. Электрон, движущийся по круговой орбите вокруг ядра, также должен излучать электромагнитные волны и, следовательно, атом не может существовать длительное время. Рассмотрение электрона как стоячей волны позволило объяснить отсутствие потерь на излучение.

Допустимые состояния электрона, ограниченного в определенном пространстве аналогичны состояниям вибрирующей гитарной струны. Эти состояния описываются как стоячие волны, которые должны иметь целое число узлов (рис. 1.2).

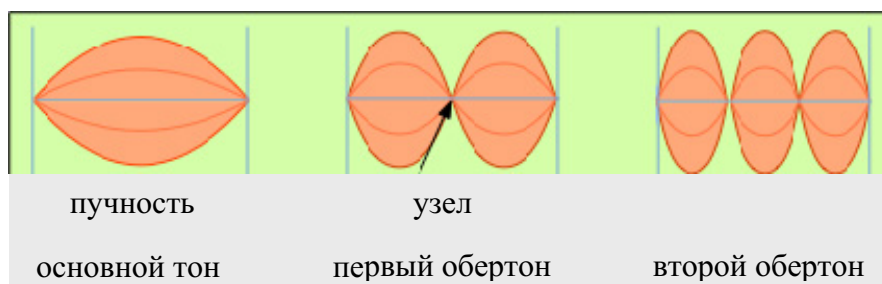


Рис. 1.2. Колебания гитарной струны

Состояние вибрирующей струны описывается серией целых чисел  $n = 1, 2, \dots$ , которые называются основной тон, первый обертон, второй обертон и т. д. Энергия колебаний пропорциональна  $n^2$ . Каждый обертон содержит на одну полную волну больше, чем предыдущий.

Точно так же, математическая функция, определяющая вероятность нахождения электрона в каждом данном положении, может иметь  $n$  пиков, соответствующих  $n$  энергетическим состояниям с энергиями, пропорциональными  $n^2$ . В простейшем случае атома водорода, электрон

удерживается у ядра сферически симметричным электростатическим зарядом, и поэтому описывается аналогичной волной. Это можно продемонстрировать в двумерном виде, соответствующем традиционной электронной орбите. Но если частицу заменить волной де Бройля, то эта волна должна двигаться по круговой орбите и, что наиболее важно, ее длина волны (и энергия) должна укладываться целое число раз на длине окружности орбиты:  $n\lambda = 2\pi r$ ,  $n = 1, 2, \dots$  (рис. 1.3). В стоячей волне заряд стационарно распределен в пространстве, движения заряда нет, следовательно, нет и излучения.

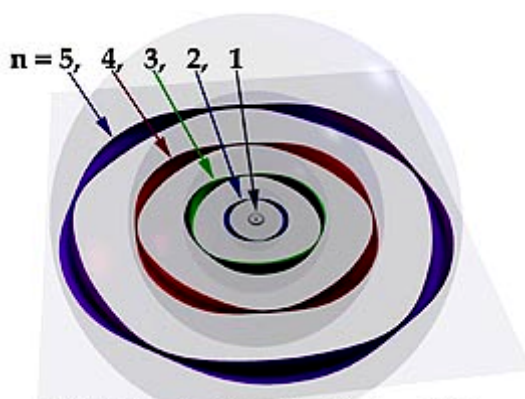


Рис. 1.3. Модель атома Бора–де Бройля

Поскольку взгляд на электрон как на локализованную частицу при таком подходе неприемлем, то неприемлемо и понятие определенной траектории или орбиты. Вместо этого вводится понятие *атомной орбитали* – области атомного пространства, в котором вероятность нахождения электрона наибольшая. Орбиталь – не более чем математическая функция, описывающая стоячую волну, которая определяет вероятность нахождения электрона в любой выбранной точке пространства. Упрощенно говоря, термин «орбиталь» описывает область пространства, занятую электроном. Поверхность, ограничивающая 90...95 % вероятности нахождения электрона или электронной плотности, называется *граничной*. Каждый тип орбиталей характеризуется набором квантовых чисел:  $n$ ,  $l$ ,  $m$ , которые определяют среднее расстояние электрона до ядра, форму орбитали и ее ориентацию в пространстве.

### 1.2.1. Квантовые числа

Согласно современной квантовой теории различные разрешенные состояния электрона в атоме водорода соответствуют различным структурам стоячих волн, но структура стоячих волн электрона имеет два существенных отличия от структуры стоячих волн гитарной струны:



1. Вместо указания смещения точки на вибрирующей струне, электронная волна представляет вероятность, что электрон проявит себя в некоторой точке пространства.

2. Электронная волна вероятности имеет трехмерную структуру, тогда как гитарная струна колеблется только в одной плоскости.

Каждая структура волны идентифицируется целым числом  $n$ , которое называется главным квантовым числом. Значение  $n$  говорит о том, сколько пиков амплитуды (пучностей) имеется на конкретной структуре стоячей волны (чем больше пиков, тем выше энергия состояния). Три вида орбиталей атома водорода, соответствующих главным квантовым числам 1, 2, 3 представлены на рис. 1.4 слева. Справа, на том же рисунке, представлены графики вероятностей нахождения электрона как функции расстояния от ядра. С физической точки зрения главное квантовое число  $n$  определяет энергию электрона:

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}, \text{ или } E = -\frac{13,6}{n^2} \text{ эВ},$$

где  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона, соответственно;  $h$  – постоянная Планка;  $n$  – главное квантовое число. Заметим, что энергия обратно пропорциональна квадрату  $n$ , т. е. энергия стремится к нулю при увеличении  $n$ , но никогда не достигает нуля.

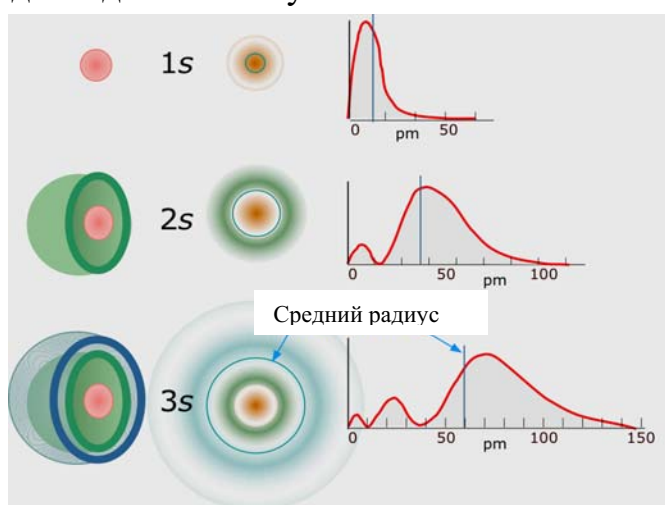


Рис. 1.4. Виды орбиталей электрона в атоме водорода для  $n = 1, 2, 3$

Значение радиуса орбитали, соответствующего различным значениям  $n$ , дает среднее расстояние электрона от ядра. Как можно видеть из рисунка, вероятность имеет несколько пиков для  $n > 1$ . Пространственное распределение этих максимумов вероятности определяет конкретную орбиталь. Физическая интерпретация главного квантового числа, как характеристики среднего расстояния электрона от ядра, оказывается

исключительно полезной с химической точки зрения потому, что напрямую связана с тенденцией атома терять или приобретать электроны в химических реакциях.

Помимо существования главного квантового числа  $n$ , квантовая теория также предсказывает, что орбитали, имеющие то же самое значение  $n$ , могут иметь различные формы и ориентацию в пространстве. Квантовое число  $l$ , известное как орбитальное квантовое число, определяет форму орбитали. Более точно,  $l$  определяет число узлов, т. е. число точек с нулевой вероятностью нахождения электрона при полном обороте вокруг центра. Когда  $l = 0$ , орбиталь имеет сферическую форму. Если  $l = 1$ , орбиталь растягивается в фигуру, напоминающую восьмерку, а при более высоких значениях  $l$ -орбитали приобретают еще более сложные формы. Но число пиков вероятности в радиальном направлении уменьшается с увеличением  $l$ . Значения, которые может принимать  $l$ , строго ограничены значением главного квантового числа:  $l$  не может быть больше  $n - 1$ . Это означает, что для  $n = 1$   $l$  может принимать только нулевое значение, которое соответствует сферической орбитали. По историческим причинам орбитали, соответствующие различным значениям  $l$ , обозначаются буквами:  $s$  для  $l = 0$ ,  $p$  для  $l = 1$ ,  $d$  для  $l = 2$ ,  $f$  для  $l = 3$ . На рис. 1.5 представлены формы и радиальные распределения орбиталей атома водорода, соответствующих трем значениям  $l = 0, 1, 2$  для одного и того же главного квантового числа  $n = 3$ . Отметим, что средний радиус орбитали уменьшается с увеличением  $l$ . Квантовое число  $l$  определяет квантование орбитального момента количества движения электрона в сферически симметричном кулоновском поле ядра:

$$\mu_l = \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)} \quad (1.8)$$

$S$ -орбиталь, соответствующая  $l = 0$ , является сферической, поэтому не имеет ориентации в пространстве.  $P$ -орбиталь может выстраиваться вдоль каждой из трех осей в трехмерном пространстве. Еще одно дополнительное квантовое число  $m$  определяет в каком именно направлении будет вытянута орбиталь. Термин «направление в пространстве» не имеет смысла в отсутствии силовых полей, которые могли бы служить для установления выделенного направления. Для изолированного атома таких внешних полей не существует, поэтому нет различий между орбиталями, имеющими различные значения  $m$ . Но если атом поместить во внешнее магнитное или электростатическое поле, то система координат появляется и энергетические уровни орбиталей, имеющих различные значения  $m$ , начнут немного различаться. Этот эффект был впервые обнаружен для магнитных полей, поэтому за квантовым числом  $m$  закрепился термин «магнитное квантовое число».

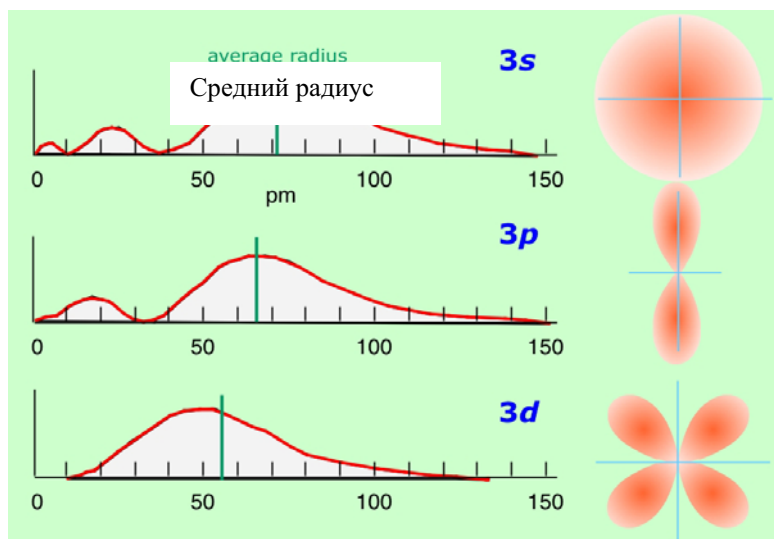


Рис. 1.5. Формы орбиталей и радиальные распределения вероятностей для трех значений орбитального квантового числа  $l$  при  $n = 3$ . Расстояние на осях дано в пикометрах ( $10^{-12}$  м)

В химии, однако, электростатические поля играют более значительную роль для выделения направлений на атомном уровне, потому что именно с помощью электрических полей соседние атомы в молекуле взаимодействуют друг с другом. Электростатические поля, возникающие, когда другие атомы или ионы приближаются к атому, могут приводить к тому, что энергии орбиталей, имеющих различную ориентацию в пространстве, будут расщепляться на различные энергетические уровни. Магнитное квантовое число  $m$  может принимать  $2l + 1$  значений для каждого значения  $l$ , от  $-l$ , через 0 до  $+l$ . Когда  $l = 0$ ,  $m$  может принимать только одно значение  $m = 0$ , а для  $p$ -орбитали ( $l = 1$ ),  $m$  может принимать значения  $-1, 0, +1$ . Бóльшим значениям  $l$  соответствуют значительно более сложные формы орбиталей, которые могут быть ориентированы в пространстве бóльшим числом возможных способов, поэтому число  $m$  может иметь больше значений.

Определенные элементарные частицы имеют магнитный момент, который может ориентироваться в одном из двух направлений по отношению к внешнему магнитному полю. Электрон как раз является такой частицей, и направление магнитного момента называется его спином. Механическая аналогия вращения, иногда связываемая с термином спин, легка для представления, но не может пониматься буквально. Физическое вращение электрона есть бессмыслица, однако координаты электронной волновой функции могут быть вращаемы математически. Когда это производится, то оказывается, что для возвращения волновой функции в начальное значение необходимо осуществить вращение

на  $720^\circ$ , а не на  $360^\circ$ , как для любого тела, имеющего физические размеры. Спин электрона есть принципиально релятивистский эффект, связанный с локальным искривлением пространства и временем вблизи ядра, т. е. спин не имеет точной классической аналогии и не может быть представлен иначе как математически.

Фундаментальный принцип современной физики состоит в том, что для таких частиц, как электрон, имеющих значение спина  $\pm 1/2$ , должно выполняться правило: Внутри одной и той же системы две частицы не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии. Поскольку квантовое состояние частицы определяется набором ее квантовых чисел, это означает, что два электрона в одном атоме не могут иметь тот же самый набор квантовых чисел. Этот принцип известен как *принцип исключения Паули*. Каждая орбиталь характеризуется фиксированным набором квантовых чисел  $n, l, m$ . Спин электрона представляет собой четвертое квантовое число, которое может принимать два значения:  $\pm 1/2$ . Таким образом, любая орбиталь может содержать два электрона, имеющих противоположные спины и нулевой суммарный магнитный момент. Два электрона, занимающие одну орбиталь, называются спаренными, или электронной парой. Электроны с разными спинами обозначаются стрелками, направленными вверх и вниз.

Как мы знаем, состояние с наименьшей энергией, которое электрон может занимать в атоме, соответствует значению главного квантового числа  $n = 1$ , которое описывает состояние одного электрона в атоме водорода, или двух электронов в атоме гелия. Наборы квантовых чисел электронов, занимающих орбиталь в атоме гелия ( $n, l, m, s$ ) имеют следующие значения:  $(1, 0, 0, +1/2)$  и  $(1, 0, 0, -1/2)$ , т. е. электроны отличаются только спином. Только эти два набора квантовых чисел возможны для ( $n = 1$ )-орбитали. Дополнительные электроны в атомах тяжелее гелия вынуждены переходить на орбитали с более высокими энергиями ( $n > 1$ ). Емкость  $s$ -орбиталей – 2,  $p$ -орбиталей – 6,  $d$ -орбиталей – 10 и  $f$ -орбиталей – 14 электронов.

Электронные орбитали, соответствующие значениям  $n > 1$ , располагаются дальше от ядра, поэтому эти электроны меньше связаны с ядром и более способны к взаимодействию с соседними атомами. Поэтому именно электроны внешней орбитали определяют химические свойства атома.

Четыре квантовых числа описывают состояние электрона в атоме и характеризуют энергию электрона, его спин, форму электронного облака и его ориентацию в пространстве. При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, т. е. из-

меняются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

### 1.2.2. Электронная структура атома

В этом параграфе мы рассмотрим, каким образом принцип исключения Паули определяет электронную структуру атомов и через влияние на их химические свойства задает структуру периодической таблицы.

Водород – единственная электрически нейтральная частица, имеющая один электрон, хотя получить одноэлектронные частицы можно и удалением электронов из более тяжелых атомов (например, можно получить одноэлектронные ионы  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$  и т. д.). Каждая из этих частиц будет иметь конфигурацию основного состояния  $1s^1$ . Эта запись означает, что единственный электрон частицы занимает орбиталь, задаваемую набором квантовых чисел  $n = 1$ ,  $m = 0$ ,  $l = 0$ . Спиновое квантовое число не определено, поскольку нет второго электрона для сравнения. Наиболее важной особенностью одноэлектронного атома является то, что энергия электрона зависит только от главного квантового числа  $n$ , но не зависит от орбитального и магнитного квантовых чисел. Демонстрирующая этот факт энергетическая диаграмма приведена на рис. 1.6. В основном состоянии ( $n = 1$ ) электрону доступна только одна орбиталь. При  $n = 2$ , орбитальное квантовое число  $l$  может принимать два значения: 0, 1, а магнитное квантовое число  $m$  – три значения:  $-1$ , 0,  $+1$ . Поэтому электрон может занимать одну из четырех орбиталей: одну  $s$ -орбиталь и три  $p$ -орбитали. При  $n = 3$   $l$  может принимать значения 0, 1, 2;  $m$  – значения  $-2$ ,  $-1$ , 0, 1, 2. Электрон при  $n = 3$  может занимать одну из 9 орбиталей. Важно отметить, что квантовые числа  $l$  и  $m$  не оказывают влияния на энергию орбитали, поэтому все орбитали с одинаковым  $n$  в одноэлектронном атоме являются вырожденными по энергии. Экспериментально это проявляется, в частности, в том, что эмиссионный спектр атома с электроном, находящимся в состоянии с  $n = 2$  состоит из одной линии, а не из четырех. Длина волны этой эмиссионной линии для частиц  $\text{H}$ ,  $\text{He}^+$  и  $\text{Li}^{2+}$  будет убывать, поскольку увеличение заряда ядра ведет к снижению энергетических уровней орбиталей. По этой же причине, энергия, необходимая для отрыва единственного электрона от частицы, возрастает при увеличении заряда ядра, т. к. увеличивается сила притяжения, притягивающая электрон ближе к ядру.

Энергией ионизации атома  $I$  называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома или иона. Энергия ионизации  $I$  выражается в кДж·моль<sup>-1</sup> или эВ·атом<sup>-1</sup>. Значение  $I$  в электрон-вольтах численно равно потенциалу ионизации, выраженному в вольтах, поскольку  $E = eI$ . Тогда  $I_1$  – первый потенциал ионизации –

энергия, необходимая для отрыва первого электрона;  $I_2$  – второй потенциал ионизации – энергия, необходимая для отрыва второго электрона и т. д., причем  $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \dots$

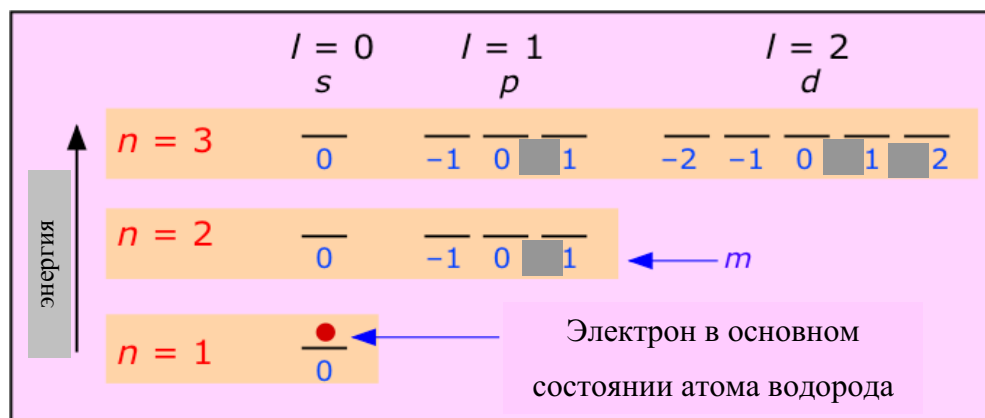


Рис. 1.6. Энергетическая диаграмма атома водорода

Потенциал ионизации атома водорода составляет 13,6 эВ. Логично предположить, что первый потенциал ионизации атома гелия должен быть вдвое выше, чем потенциал ионизации атома водорода, поскольку в атоме гелия содержится два протона, которые притягивают к себе электрон. В реальности, однако, первый потенциал ионизации гелия составляет не 27,2 эВ, а 24,6 эВ, т. е. около 90 % от ожидаемой величины. Причиной этого является эффект отталкивания между двумя электронами. Сила электрон-электронного отталкивания вычитается из силы, удерживающей электрон у ядра, уменьшая энергию связи каждого из электронов.

Тот факт, что электроны заполняют свободные орбитали с наименьшими энергиями есть фундаментальное правило для определения электронных конфигураций атомов и построения периодической таблицы элементов. Диаграмма, представленная на рис. 1.7, иллюстрирует это утверждение. Каждая орбиталь представлена в виде маленького квадрата, который может содержать до двух электронов с противоположными спинами. Электроны в первую очередь заполняют квадратики с наименьшими энергиями, поэтому следующие электроны должны заполнять орбитали с более высокими (менее отрицательными) энергиями. Так, на диаграмме рис. 1.7 третий электрон лития вынужден занять 2s-орбиталь, поскольку 1s-орбиталь занята полностью. Тогда электронная конфигурация атома лития может быть записана в следующем виде:  $1s^2 2s^1$ . Эта запись означает, что у данного атома имеются два электрона на s-орбитали с главным квантовым числом 1 и один электрон на s-орбитали с главным квантовым числом 2.

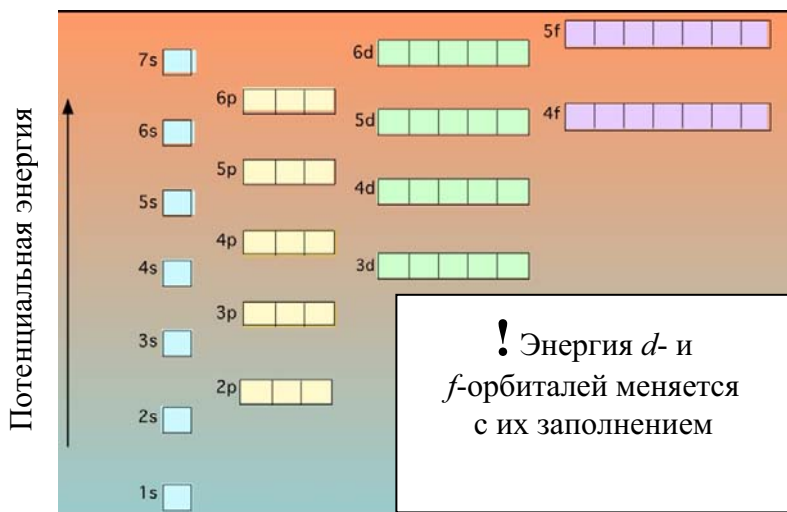


Рис. 1.7. Энергетические уровни орбиталей

Электронная конфигурация атома может быть записана аналогичным образом для атома любого элемента. Построение электронной конфигурации атома осуществляется в соответствии со следующими правилами:

- Принцип наименьшей энергии требует, чтобы электроны заселяли атомные орбитали (АО) в порядке увеличения энергии электронов на этих орбиталях. Это отражает общее правило – максимуму устойчивости системы соответствует минимум ее энергии.

- Принцип Паули запрещает в многоэлектронном атоме находиться электронам с одинаковым набором квантовых чисел. Это означает, что на одной орбитали может быть не более двух электронов, причем эти электроны должны иметь различные спины.

- Орбитали с одинаковыми энергиями (вырожденные) заполняются в соответствии с *правилом Гунда*: наименьшей энергией обладает электронная конфигурация с максимальным спином. Это означает, что если на *p*-орбиталях три электрона, то они располагаются так:  $\uparrow\downarrow\uparrow$ , и суммарный спин  $S = 3/2$ , а не так:  $\uparrow\uparrow\downarrow$ ,  $S = 1/2$ . Для легких элементов электроны будут заполнять орбитали одного типа (*p*, *d*, *f*) по одному электрону на орбиталь, оставаясь неспаренными. И лишь после того, как на каждой орбитали будет по одному электрону, они начнут заполняться вторыми электронами. Это правило есть следствие электростатического отталкивания между электронами.

Для первых 18 элементов, вплоть до полного заполнения *3s*- и *3p*-орбиталей, эти правила выполняются без исключений. Диаграмма, представленная на рис. 1.8, иллюстрирует, как заполняются орбитали всех элементов в соответствии с перечисленными правилами. Специально отметим, что *nd*-орбитали проваливаются между  $(n - 1)s$ - и  $(n - 1)p$ -орби-

талями, поэтому, например,  $3d$ -орбитали начинают заполняться после того, как  $4s$ -орбитали будут заполнены, но до того, как электроны начнут заселять  $4p$ -орбитали. Аналогичная ситуация наблюдается для  $d$ - и  $f$ -орбиталей. Имеется несколько исключений из правил заполнения атомных орбиталей. Эти исключения наблюдаются среди переходных элементов, в которых происходит заполнение  $3d$ -орбиталей.

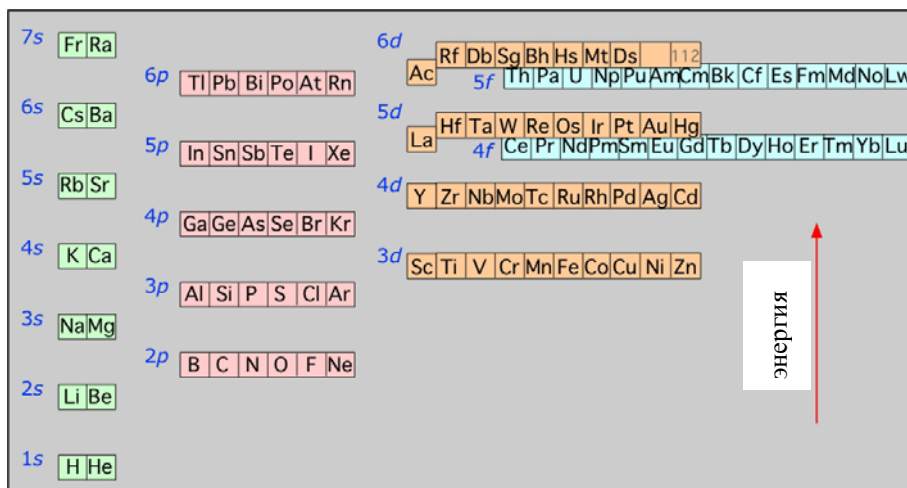


Рис. 1.8. Энергии и последовательность заполнения орбиталей элементов

Эти аномалии есть следствие очень малой разницы в уровнях энергии между некоторыми орбитальями и уменьшения электрон-электронного отталкивания когда электроны остаются на орбитальях неспаренными. Особенно это проявляется у атома хрома, который содержит шесть неспаренных электронов на  $3d$ -орбитальях. В соответствии с описанными правилами электронная структура хрома должна быть  $3d^4 4s^2$ , но в реальности его электронная структура  $3d^5 4s^1$ . Другим исключением является атом меди, внешние орбитальи которого должны иметь конфигурацию  $3d^9 4s^2$ , но в реальности имеют конфигурацию  $3d^{10} 4s^1$ .

### 1.3. Периодическая система элементов

На рис. 1.9 представлена периодическая система элементов в виде, который наиболее нагляден для применения в анализе электрохимических процессов и отражает порядок заполнения электронных оболочек. Структура электронной оболочки атомов элемента изменяется периодически с ростом порядкового номера элемента. С другой стороны, свойства элемента определяются строением электронной оболочки и, следовательно, находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома.



Для того, чтобы понять как устроена периодическая таблица, запишем в одну строку список всех элементов в порядке возрастания их атомного номера. Этот список будет начинаться следующим образом:



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 <b>H</b> 1.008																	2 <b>He</b> 4.003
2	3 <b>Li</b> 6.941	4 <b>Be</b> 9.012											5 <b>B</b> 10.81	6 <b>C</b> 12.01	7 <b>N</b> 14.01	8 <b>O</b> 16.00	9 <b>F</b> 18.99	10 <b>Ne</b> 20.18
3	11 <b>Na</b> 22.99	12 <b>Mg</b> 24.30											13 <b>Al</b> 26.98	14 <b>Si</b> 28.09	15 <b>P</b> 30.97	16 <b>S</b> 32.07	17 <b>Cl</b> 35.45	18 <b>Ar</b> 39.95
4	19 <b>K</b> 39.1	20 <b>Ca</b> 40.08	21 <b>Sc</b> 44.96	22 <b>Ti</b> 47.87	23 <b>V</b> 50.94	24 <b>Cr</b> 52.00	25 <b>Mn</b> 54.94	26 <b>Fe</b> 55.84	27 <b>Co</b> 58.99	28 <b>Ni</b> 58.34	29 <b>Cu</b> 63.55	30 <b>Zn</b> 65.39	31 <b>Ga</b> 69.72	32 <b>Ge</b> 73.61	33 <b>As</b> 74.92	34 <b>Se</b> 78.96	35 <b>Br</b> 79.90	36 <b>Kr</b> 83.8
5	37 <b>Rb</b> 85.47	38 <b>Sr</b> 87.62	39 <b>Y</b> 88.91	40 <b>Zr</b> 91.22	41 <b>Nb</b> 92.91	42 <b>Mo</b> 95.94	43 <b>Tc</b> 99	44 <b>Ru</b> 101.1	45 <b>Rh</b> 102.9	46 <b>Pd</b> 106.4	47 <b>Ag</b> 107.9	48 <b>Cd</b> 112.4	49 <b>In</b> 114.8	50 <b>Sn</b> 118.7	51 <b>Sb</b> 121.8	52 <b>Te</b> 127.6	53 <b>I</b> 126.9	54 <b>Xe</b> 131.3
6	55 <b>Cs</b> 132.9	56 <b>Ba</b> 137.3	57 <b>La</b> 138.9	58 <b>Ce</b> 140	59 <b>Pr</b> 141	60 <b>Nd</b> 144	61 <b>Pm</b> 145	62 <b>Sm</b> 150	63 <b>Eu</b> 152.0	64 <b>Gd</b> 157	65 <b>Tb</b> 159	66 <b>Dy</b> 163	67 <b>Ho</b> 165	68 <b>Er</b> 167	69 <b>Tm</b> 169	70 <b>Yb</b> 173.0	71 <b>Lu</b> 175.0	
7	87 <b>Fr</b> 223	88 <b>Ra</b> 226	89 <b>Ac</b> 227	104 <b>Rf</b> 261	105 <b>Db</b> 262	106 <b>Sg</b> 263	107 <b>Bh</b> 262	108 <b>Hs</b> 262	109 <b>Mt</b> 266	110	111	112						
			6	58 <b>Ce</b> 140	59 <b>Pr</b> 141	60 <b>Nd</b> 144	61 <b>Pm</b> 145	62 <b>Sm</b> 150	63 <b>Eu</b> 152.0	64 <b>Gd</b> 157	65 <b>Tb</b> 159	66 <b>Dy</b> 163	67 <b>Ho</b> 165	68 <b>Er</b> 167	69 <b>Tm</b> 169	70 <b>Yb</b> 173.0	71 <b>Lu</b> 175.0	
			7	90 <b>Th</b> 232	91 <b>Pa</b> 231.0	92 <b>U</b> 238.0	93 <b>Np</b> 237	94 <b>Pu</b> 244	95 <b>Am</b> 243	96 <b>Cu</b> 247	97 <b>Bk</b> 247	98 <b>Cf</b> 251	99 <b>Es</b> 252	100 <b>Fm</b> 257	101 <b>Md</b> 258	102 <b>No</b> 259	103 <b>Lr</b> 262	

Рис. 1.9. Периодическая таблица элементов

Если мы теперь проанализируем различные физические и химические свойства элементов, то обнаружим, что эти свойства изменяются периодически с увеличением  $Z$ .

При составлении таблицы мы можем расположить каждую последовательность элементов между вертикальными линиями в отдельную строку, которую назовем периодом. Строки выровнены таким образом, чтобы элементы в каждой вертикальной колонке имели определенную схожесть. Так, для первого периода  $\text{H}$  и  $\text{He}$  химически сходны с  $\text{Li}$  и  $\text{Ne}$ , стоящими в начале и в конце второго периода. Нетрудно заметить, что выделенная периодичность отражает рассмотренную выше последовательность заполнения атомных орбиталей (рис. 1.8).

Первый период получается разорванным, чтобы расположить  $\text{H}$  над  $\text{Li}$ , а  $\text{He}$  над  $\text{Ne}$ . Для  $n = 1$  нет  $p$ -блока элементов, поэтому  $s$ -блок оказывается разорванным, так, чтобы гелий оказался расположенным в той же вертикальной колонке, что и другие инертные газы, электронная структура которых характеризуется полным заполнением внешних орбиталей. Для второго периода ( $n = 2$ ), где есть  $p$ -блок, но нет  $d$ -блока, в приведенной на рис. 1.9 «длинной» форме представления периодической таблицы

также появляется разрыв между  $s$ - и  $d$ -блоками, для того, чтобы совместить  $d$ -блоки при  $n = 3$  и  $n = 2$ . При  $n = 4$  появляется еще  $f$ -блок, но для того, чтобы избежать чрезмерного расширения таблицы,  $f$ -блоки размещаются под основной таблицей. «Блочная» структура периодической таблицы приведена на рис. 1.10. Принадлежность элемента к блоку определяет, какая именно орбиталь заполняется у этого элемента.

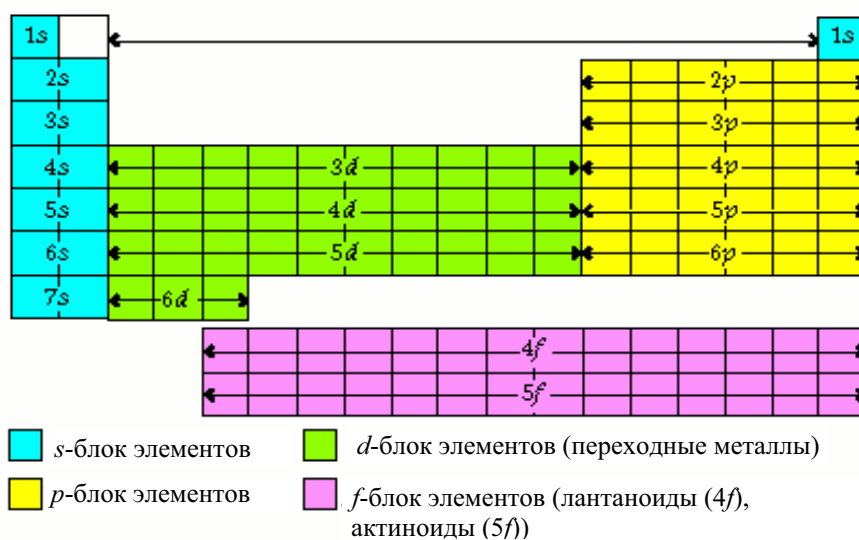


Рис. 1.10. Блочная структура периодической таблицы

Каждая колонка в периодической таблице называется группой. Элементы, находящиеся в одной группе, имеют схожие химические свойства. Эта схожесть определяется тем, что элементы группы имеют одинаковую электронную структуру внешних орбиталей. Рассмотрим более подробно периоды и группы периодической таблицы.

### 1.3.1. Периоды

Период – горизонтальный ряд, имеющий одинаковое число электронных слоев. Номер периода совпадает со значением главного квантового числа  $n$  внешнего уровня. Таких периодов в периодической системе семь. Второй и последующие периоды начинаются щелочным элементом ( $ns^1$ ) и заканчиваются благородным газом ( $ns^2np^6$ ).

Первый период состоит из двух элементов (водород и гелий). В этом периоде главное квантовое число  $n = 1$ , орбитальное квантовое число  $l = 0$  ( $s$ -орбиталь). Соответственно, электронные формулы водорода и гелия: H ( $1s^1$ ), He ( $1s^2$ ).

Второй период состоит из восьми элементов. Поскольку нижний электронный уровень элементов второго периода заполнен, т. е. орбита-

ли с  $n = 1$  заняты, то начинается заполнение электронного уровня с  $n = 2$ . При этом орбитальное квантовое число  $l$  может принимать значения 0 и 1, т. е. могут заполняться сначала  $s$ -, а затем  $p$ -орбитали при увеличении атомного номера от Li до Ne. Элементы, в которых заполняются  $s$ - или  $p$ -орбитали, называются соответственно  $s$ - и  $p$ -элементами.

Третий период также состоит из восьми элементов. Внешний уровень имеет главное квантовое число  $n = 3$ , орбитальное квантовое число может принимать значения  $l = 0, 1, 2$ , т. е. внешний уровень может содержать два электрона на  $s$ -орбитали, шесть электронов на трех  $p$ -орбиталях и десять электронов на пяти  $d$ -орбиталях. В элементах третьего периода  $d$ -орбитали вакантны и он, как и второй, содержит восемь элементов от Na до Ar.

В четвертом периоде у калия и кальция заполняется  $4s$ -орбиталь, несмотря на то, что имеются свободные  $3d$ -орбитали предыдущего уровня. Но при дальнейшем увеличении заряда у следующего за кальцием скандия  $3d$ -состояние становится энергетически более выгодным, чем  $4p$ , поэтому у элементов от скандия до цинка заполняется  $3d$ -орбиталь. Начиная со скандия ( $Z = 21$ ), заполняется  $3d$ -орбиталь (рис. 1.10). Поэтому в четвертом периоде в ряду от Sc до Zn все десять  $3d$ -элементов – металлы с низшей степенью окисления (обычно 2, за счет внешних  $4s$ -электронов).

В пятом периоде после десяти  $4d$ -элементов появляются  $p$ -элементы от Ga ( $4s^2 4p^1$ ) до Kr ( $4s^2 4p^6$ ). Пятый период повторяет четвертый – в нем также 18 элементов, и  $4d$ -элементы, как и  $3d$ , образуют вставную декаду ( $4d^{1-10} 5s^{0-2}$ ).

В шестом периоде после лантана ( $5d^1 6s^2$ ) – аналога скандия и иттрия – следуют 14  $4f$ -элементов – лантаноидов. Свойства этих элементов очень близки, поскольку идет заполнение глубоколежащего  $(n - 2)f$ -подуровня. Общая формула лантаноидов  $4f^{2-14} 5d^{0-1} 6s^2$ . Седьмой период отчасти повторяет шестой.  $5f$ -элементы называются актиноидами. Их общая формула  $5f^{2-14} 6d^{0-1} 7s^2$ .

### 1.3.2. Группы

Набор элементов, располагающихся в вертикальных колонках периодической таблицы, называется группой. Группа представляет собой семейство элементов с близкими физическими и химическими свойствами. Группы делятся на главные – А, состоящие из  $s$ - и  $p$ -элементов и побочные – В-подгруппы, содержащие  $d$ -элементы. Подгруппа 3В, кроме  $d$ -элементов, содержит по 14  $4f$ - и  $5f$ -элементов ( $4f$ - и  $5f$ -семейства). Главные подгруппы содержат на внешнем электронном слое одинаковое число электронов, которое равно номеру группы. Группа 1А содер-

жит семейство щелочных металлов; группа 2А – семейство щелочно-земельных металлов; группа 4А – семейство кислорода; группа 7А – галогены. Химическая активность также определяется положением элемента в периодической таблице. Наиболее активные металлы принадлежат к семейству щелочных, а наиболее активные неметаллы – к семейству галогенов.

В главных подгруппах валентные электроны (электроны, способные образовывать химические связи) расположены на  $s$ - и  $p$ -орбиталях внешнего энергетического уровня, в побочных – на  $s$ -орбиталях внешнего и  $d$ -орбиталях предвнешнего слоя. Для  $f$ -элементов валентными являются  $(n - 2)f$ -  $(n - 1)d$ - и  $ns$ -электроны.

### **1.3.3. Периодичность и тенденции изменения характеристик атомов**

Теперь, когда нам известны принципы построения электронных конфигураций атомов, что позволяет расположить их в периодическую таблицу в соответствии с их квантовыми числами, можно исследовать, какие же именно характеристики атомов обладают периодичностью.

Одной из таких характеристик является периодичность атомных радиусов элементов. Атомный радиус определяется силами притяжения между внешними электронами и ядром. Чем больше электронов на внешней оболочке и протонов в ядре, тем больше сила притяжения к ядру – тем меньше атомный радиус. Отметим, что, говоря о размере атома, можно дать формальное определение, например такое: За радиус свободного атома принимают положение главного максимума плотности внешних электронных оболочек. Естественно, измерить размер уединенного атома невозможно, можно лишь вычислить радиус сферы, ограничивающей какую-либо, например, 95 % вероятность нахождения электрона внутри этой сферы.

Когда атом находится в связи с другими атомами, например твердом простом или сложном химическом соединении, его эффективный радиус можно определить как расстояние между рядами атомов в этом теле. Поскольку атомы одного и того же элемента могут вступать в различные химические соединения, находящиеся в различных состояниях, то определение размеров может дать разные результаты. Так, ковалентный радиус – это половина расстояния между одинаковыми атомами, соединенными в молекулы. Ван-дер-Ваальсов радиус – эффективный радиус соседних атомов, которые связаны Ван-дер-Ваальсовыми силами. Металлический радиус – половина расстояния между ядрами в кристалле металла. Ионный радиус – эффективный радиус ионов в твердом теле, таком как NaCl, LiI, KI.

В периодах орбитальные атомные радиусы по мере увеличения заряда ядра  $Z$  в общем монотонно уменьшаются из-за роста степени взаимодействия внешних электронов с ядром. В подгруппах радиусы в основном увеличиваются из-за возрастания числа электронных оболочек. У  $s$ - и  $p$ -элементов изменение радиусов как в периодах, так и в подгруппах более ярко, чем у  $d$ - и  $f$ -элементов, поскольку  $d$ - и  $f$ -электроны внутренние. То есть атомный радиус в строке периодической таблицы увеличивается при движении справа налево, а в колонке таблицы – при движении сверху вниз.

Образование ионов приводит к изменению ионных радиусов по сравнению с атомными. Положительные ионы всегда меньше своих нейтральных атомов благодаря уменьшению электрон-электронного расталкивания. Если ион теряет еще один электрон, то он становится еще меньше. Например, ионный радиус иона  $\text{Fe}^{2+}$  0,076 нм, а радиус иона  $\text{Fe}^{3+}$  всего 0,065 нм. Отрицательные ионы всегда больше своих нейтральных атомов. Добавление одного или нескольких электронов увеличивает радиус атома.

На рис. 1.11 приведены первые потенциалы ионизации элементов периодической таблицы. Потенциал ионизации также меняется периодически, возрастая внутри периода по мере заполнения внешней орбитали. Энергия ионизации максимальна у элементов с полностью заполненными валентными оболочками (у благородных газов) и минимальна у щелочных металлов.

Причина такой периодической зависимости такая же, как и у периодичности размера атома. Чем больше сила притяжения к ядру, тем труднее оторвать электрон от атома. Отметим, однако, что внутри периода зависимость отклоняется от монотонной. Например, энергия ионизации бериллия выше, чем энергия ионизации бора, магния – больше, чем алюминия. Объясняется это тем, что у элементов второй группы периодической таблицы имеется полностью заполненная  $s$ -орбиталь, которая является более устойчивой. У элементов третьей группы имеется только один электрон на  $p$ -орбитали и его энергия связи несколько ниже. Отметим, что аналогичный скачок происходит при переходе от элементов 5-ой группы к элементам 6-ой группы. В этом случае причина скачка энергии ионизации в том, что в 5-ой группе, в соответствии с правилом Гундта, завершается заполнение всех трех  $p$ -орбиталей первыми электронами. Оказывается, что наполовину заполненная  $p$ -орбиталь, имеет повышенную стабильность. В 6-ой группе еще один электрон занимает вторую вакансию на одной из  $p$ -орбиталей и энергия, необходимая для удаления этого электрона несколько снижается.

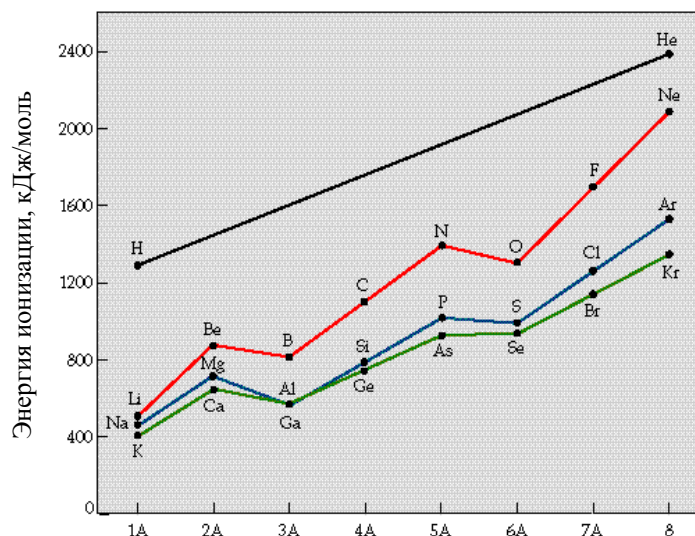


Рис. 1.11. Энергии ионизации нейтральных атомов

Каждый последующий потенциал ионизации атома выше предыдущего. Это естественно, поскольку приходится отрывать электрон от положительного иона, который сильнее притягивает электрон, чем нейтральный атом.

Еще одной характеристикой атомов, имеющей периодический характер, является энергия сродства к электрону – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому. Формирование отрицательного иона происходит, когда электрон из внешнего источника занимает место на орбитали с наименьшей энергией, имеющей вакансию. Поскольку этот электрон притягивается к ядру, формирование отрицательного иона обычно идет с выделением энергии. Для некоторых атомов сродство к электрону может быть немного отрицательным, что объясняется преобладанием электрон-электронного отталкивания над притяжением к ядру. Чем больше электронное сродство, тем более сильным окислителем является данный элемент. Величины энергии сродства к электрону для элементов первых трех периодов приведены на рис. 1.12.

Немонотонность изменения сродства к электрону в периоде обусловлена сравнительной устойчивостью полностью и наполовину заполненных подоболочек. Самый сильный из всех элементарных окислителей – фтор (он обладает и самым малым атомным радиусом из всех элементов 7-ой группы). В отличие от ионизации, присоединение двух и более электронов энергетически затруднено, поэтому многозарядные одноатомные отрицательные ионы в свободном состоянии не существуют.

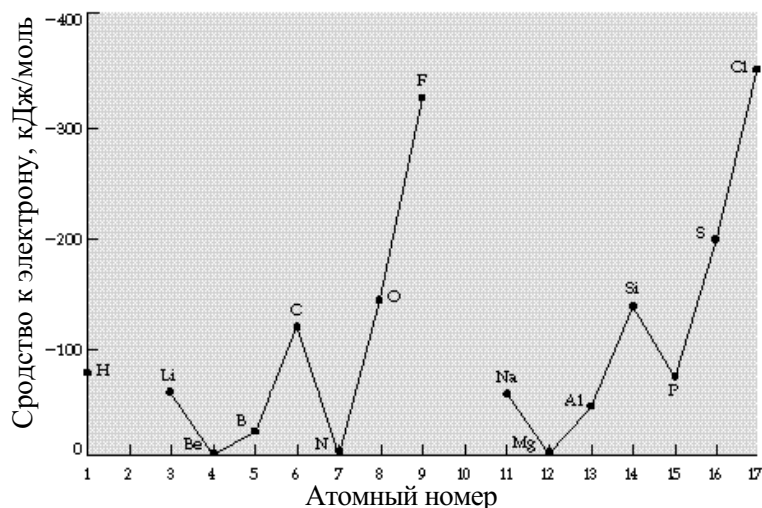


Рис. 1.12. Энергия сродства к электрону

Окислительной способностью не обладают нейтральные атомы с устойчивыми конфигурациями  $s^2$  и  $s^2p^6$  и переходные элементы. У остальных элементов в периодической таблице окислительная способность нейтральных атомов повышается слева направо и снизу вверх.

Важной характеристикой элементов, связанных химической связью, является электроотрицательность. Атом, который сильнее притягивает к себе обобществленные электроны, является более электроотрицательным. Важно отметить, что электроотрицательность есть свойство атомов, связанных химической связью. Невозможно измерить электроотрицательность изолированного атома. Более того, некоторые атомы имеют разную электроотрицательность в различном химическом окружении, поэтому электроотрицательность элемента есть только указание на тенденцию его поведения, а не точное определение этого поведения в конкретном соединении.

В качестве численной безразмерной шкалы для измерения электроотрицательности чаще всего используется шкала Поулинга, связанная с энергией ионизации и сродством к электрону. Электроотрицательность элементов по шкале Поулинга изменяется в пределах от 0 до 4. Наибольшую электроотрицательность (4) имеет фтор, а наименьшую (0,7) – цезий. Значения электроотрицательности менее 2,2 обычно имеют металлы. Значения электроотрицательности атомов по этой шкале приведены на рис. 1.13. Очевидно, что электроотрицательность возрастает внутри периода слева направо и внутри группы снизу вверх.

<b>H</b>																
2.20																
<b>Li</b>	<b>Be</b>											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98
<b>Na</b>	<b>Mg</b>											<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.90	1.88	1.91	1.95	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>
0.82	0.95	1.22	1.33	1.60	2.24	1.90	2.20	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.88	2.05	2.10	2.66
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>
0.79	0.89	1.27	1.30	1.50	2.36	1.90	2.20	2.20	2.28	2.54	2.00	1.83	2.10	2.02	2.00	2.20

Рис. 1.13. Значения электроотрицательностей атомов

## 1.4. Химические связи

Прежде чем перейти к рассмотрению химических связей, дадим определение тому, что же собственно представляет собой химическая связь. Очевидно, что это некая сила, позволяющая атомам соединяться вместе и образовывать устойчивые структуры, обладающие определенными физическими и химическими свойствами. Силы, удерживающие связанные атомы вместе, есть, по существу, те же самые силы электростатического притяжения, которые связывают электроны атома с его положительно заряженным ядром. Можно сказать, что химическая связь возникает, когда один или несколько электронов одновременно притягиваются к двум ядрам, но для предсказания условий, при которых эта связь возникает, и свойств связанных атомов этого утверждения мало, необходимо знать природу образования и свойства этих связей.

С понятием химической связи тесно связано понятие молекулы, поскольку молекула есть результат действия химических связей. Однако, как уже отмечалось ранее, понятие молекулы как частицы, способной существовать независимо, не описывает всех возможных сообществ атомов. Например, молекула метана  $\text{CH}_4$  есть пример частицы, которая может существовать отдельно, а хлорид натрия (поваренная соль) может быть описан простейшей формулой  $\text{NaCl}$ , но дискретной частицы  $\text{NaCl}$  не существует. Вместе с тем, очевидно, что химические связи в соединении  $\text{NaCl}$  имеют место. Поскольку наша задача изучить химические связи во всех их проявлениях, то в дальнейшем изложении мы будем использовать, наряду с термином «молекула», более широкие понятия: химические частицы, структуры атомов.

Когда мы говорим о свойствах химической связи, в реальности мы обсуждаем взаимоотношения между двумя смежными атомами, которые входят в состав химической частицы. Но важно также отметить, что



свойства связи между двумя атомами в некоторой степени зависят и от других атомов, входящих в ту же самую молекулу. Например, энергия и длина связи С–Н могут меняться на несколько процентов в зависимости от того, какие еще атомы связаны с атомом углерод. В некоторых случаях вариации связей С–С, С–О могут достигать 20 % .

Рассмотрим систему из двух атомов, которая хотя и не отражает всех особенностей формирования многоатомных систем, но позволяет интерпретировать свойства и более сложных систем. Энергия системы двух атомов зависит от расстояния между ними. Очевидно, что когда расстояние велико, энергия равна нулю, что означает отсутствие взаимодействия. На расстояниях в несколько атомных диаметров силы притяжения доминируют, тогда как на меньших расстояниях начинают преобладать силы расталкивания ядер. Эффекты притяжения и отталкивания сравниваются в минимуме потенциальной энергии (рис. 1.14).

#### **1.4.1. Длина и энергия связи**

Межъядерное расстояние, на котором достигается минимум потенциальной энергии, определяется как длина связи. Более корректно сказать, что это равновесная длина связи, поскольку тепловое движение атомов приводит к их колебаниям около этого расстояния. В общем случае, чем сильнее связь, тем меньше длина связи. Силы притяжения действуют между любыми атомами, но если значение энергии в минимуме потенциальной кривой порядка  $kT$ , то атомы не смогут противостоять разрушительному действию теплового движения соседних атомов и система из двух атомов не сможет существовать значительное время. Например, сильная химическая связь позволяет существовать молекуле  $H_2$ , а слабое взаимодействие между атомами аргона делает неустойчивой молекулу  $Ar_2$ , но это взаимодействие позволяет силам Ван-дер-Ваальса удерживать рядом атомы аргона в жидком и твердом состояниях.

Энергия связи – энергия, которую необходимо потратить для того, чтобы удалить связанные атомы на бесконечное расстояние, т. е. это глубина потенциальной ямы на рис. 1.14. Длина связи обычно выражается в Ангстремах, или нанометрах, но в последние годы все чаще используются пикометры ( $10^{-12}m$ ). Длина связи обычно лежит в пределах 100...200 пм. Поскольку длина связи связана с размером атома, то очевидно, что минимальная длина связи будет в молекуле  $H_2$  (она равна 74 пм). В соединениях, содержащих более двух атомов, важной характеристикой является также валентный угол, образуемый химическими связями в молекуле и отражающий ее геометрию. Например, в молекуле воды валентный угол между атомами водорода составляет  $104,5^\circ$ .

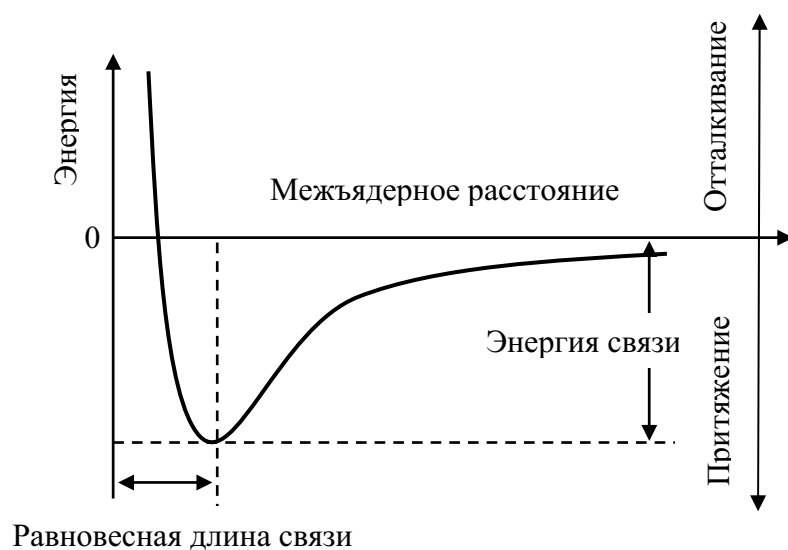


Рис. 1.14. Зависимость энергии связи двух атомов от межъядерного расстояния

### 1.4.2. Дипольный момент

В электрохимических процессах определяющую роль играет дипольный момент молекулы и связанная с ней полярность молекулы — характеристики, определяемые разностью электроотрицательностей атомов, образующих связь, геометрией молекулы, наличием неподеленных электронных пар, а также отражающие смещение электронной пары к более электроотрицательному атому.

Дипольный момент  $\mu_d$  создается двумя противоположными зарядами  $q$  (в Кулонах), разделенных расстоянием  $L$  (в метрах):

$$|\mu_d| = qL. \quad (1.9)$$

Обычно дипольный момент измеряется в Дебаях (1 Дебай =  $3,336 \times 10^{-30}$  Кл·м). Очевидно, что чем больше заряд, тем больше дипольный момент и чем меньше расстояние между зарядами, тем меньше дипольный момент. Таким образом, молекула, имеющая большую длину связи, может иметь большой дипольный момент. Практически любая межатомная связь имеет дипольный момент. Истинно неполярными являются только молекулы, имеющие 100 % ковалентные связи, такие как  $H_2$ ,  $O_2$  и некоторые линейные трехатомные молекулы. Полярность связи выражается через ее ионную составляющую, т. е. через смещение электронной пары к более электроотрицательному атому. Полярность молекулы выражается через ее дипольный момент, который равен векторной сумме всех дипольных моментов связей молекулы.

Например, для линейной молекулы  $\text{CO}_2$   $\mu_0 = 0 \text{ D}$ , но для  $\text{SO}_2$   $\mu_0 = 1,79 \text{ D}$  вследствие ее углового строения. Дипольные моменты  $\text{NF}_3$  и  $\text{NH}_3$  при одинаковой гибридизации атома азота ( $sp^3$ ), примерно одинаковой полярности связей  $\text{N-F}$  и  $\text{N-H}$  (электроотрицательность азота равна 3, фтора – 4, водорода – 2,1) и сходной геометрии молекул существенно различаются, поскольку дипольный момент неподеленной пары электронов азота при векторном сложении в случае  $\text{NH}_3$  увеличивает  $\mu$  молекулы, а в случае  $\text{NF}_3$  – уменьшает его (рис. 1.15).

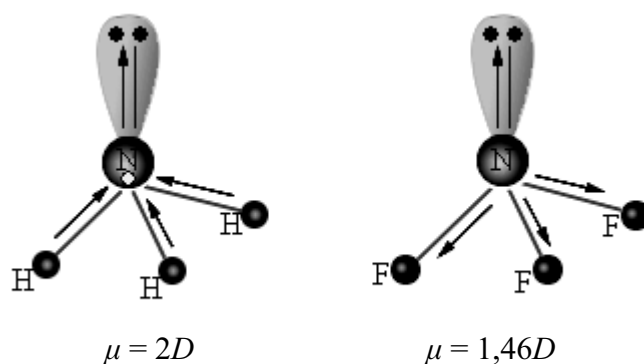


Рис. 1.15. Сложение дипольных элементов в молекулах  $\text{NH}_3$  и  $\text{NF}_3$

### 1.4.3. Валентность

Электроны с внутренних оболочек обычно не вовлекаются в химические связи, поскольку они тесно прижаты к ядру и не могут участвовать ни в процессах передачи, ни в процессах обобществления. Поэтому, в создании большинства химических соединений участвуют только электроны внешней (валентной) оболочки. При образовании химических соединений атомы стремятся приобрести, потерять или обобществить электроны таким образом, чтобы на их внешней оболочке находилось 8 электронов (т. е. внешняя оболочка должна иметь структуру  $s^2p^6$ ). Это правило называется правилом октета.

В качестве максимально простого определения валентности можно сказать, что валентность атома  $A$  – это число атомов, которые должны быть связаны с атомом  $A$ , чтобы для него выполнилось правило октета. Например, кислород имеет валентность 2 в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , а азот имеет валентность 3 в молекуле  $\text{NH}_3$ . Валентность элемента может быть приравнена к числу неспаренных электронов в атоме. Но нужно заметить, что основное состояние некоторых элементов ( $\text{Be}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{C}$ ) – не то же самое, что валентное состояние. Другими словами, основное состояние

(конфигурация с минимальной энергией) атома в свободном пространстве не обязательно будет такой же в молекуле.

Для визуального представления валентности атома широко используется *метод точечной структуры Льюиса*. В нем электроны на внешней орбитали представляются в виде точек, окружающих знак химического элемента. Например, основное состояние атома углерода представляется следующим образом:



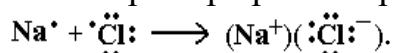
Эта запись означает, что на внешней оболочке (*s*- и *p*-орбиталях) атома углерода находятся четыре электрона, два из них спарены (поскольку занимают *s*-орбиталь), а два – неспарены (находятся по одному на двух *p*-орбиталях). Всего же на внешней оболочке имеется четыре орбитали (1-*s* и 3-*p*), поэтому та же запись для валентного состояния атома углерода будет несколько другой:



Имеющиеся электроны мысленно распределены по возможным орбиталям, как бы демонстрируя готовность к образованию связей. Из этой записи можно видеть, что валентность углерода – 4.

#### 1.4.4. Типы химических связей

**Ионная связь.** При образовании ионной связи один атом теряет все свои внешние электроны, а другой атом (атомы) заполняет ими свою валентную оболочку. Эти два иона притягиваются друг к другу кулоновскими силами. В качестве примера рассмотрим хлорид натрия:



Из структуры Льюиса для NaCl можно видеть, что имеются два иона, у которых внешние оболочки заполнены до полного октета. Для катиона натрия – это теперь предвнешняя оболочка, поскольку единственный электрон с внешней оболочки «передан» в атом хлора. Для аниона хлора – это дополненная до 8 электронов внешняя оболочка. Эти два иона связаны ионной связью. Основой для выделения этой связи в отдельный тип служит то обстоятельство, что соединения с такой связью можно описывать в электростатическом приближении, считая ионную связь обусловленной притяжением положительных и отрицательных ионов. Взаимодействие ионов противоположного знака не зависит от направления, а кулоновские силы не обладают свойством насыщенности. Поэтому каждый ион в ионном соединении притягивает такое

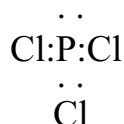
число ионов противоположного знака, чтобы образовалась кристаллическая решетка ионного типа. В ионном кристалле нет молекул. Каждый ион окружен определенным числом ионов другого знака (координационное число иона). Ионные пары могут существовать в газообразном состоянии в виде полярных молекул.

*Ковалентная связь* возникает за счет формирования электронной пары при перекрывании орбиталей электронов, принадлежащих двум разным атомам. При этом происходит обобществление электронов через механизм обмена, когда каждый из взаимодействующих атомов поставляет по одному электрону или через донорно-акцепторный механизм, когда электронная пара передается в общее пользование одним атомом (донором) другому атому (акцептору). При образовании ковалентной связи около каждого атома-участника имеется по 8 электронов, т. е. выполняется правило октета.

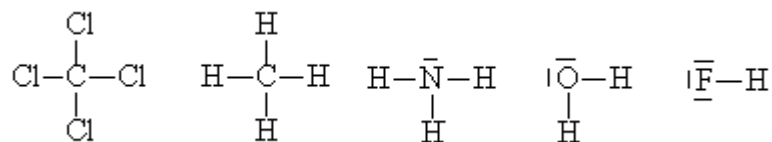
Для примера возьмем молекулу хлора  $\text{Cl}_2$ . Каждый атом хлора имеет один неспаренный электрон, т. е. его нормальная валентность – 1. Поскольку атомы идентичны, то очевидно, что они будут равноправно владеть спаренными электронами:



В основном ковалентные связи возникают между неметаллами. Рассмотрим молекулу  $\text{PCl}_3$ . Структура Льюиса запишется так:



В этой записи для простоты показаны спаренные электроны только вокруг атома фосфора. Нормальная валентность фосфора – 3, с одной связанной парой электронов. Поэтому, объединение с тремя атомами хлора удовлетворяет потребности атома фосфора. Фосфор обобществляет свои неспаренные электроны с тремя атомами хлора, образуя три ковалентные связи. В результате все четыре атома имеют полные октеты на внешних оболочках. Часто используются следующие упрощенные методы изображения спаренных электронов:



При образовании гетероатомной ковалентной связи электронная пара смещена к более электроотрицательному атому, что делает такую связь полярной ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). неполярные ковалентные связи (разность

электроотрицательностей равна нулю) наблюдается у гомоядерных молекул: H–H, F–F.

Ковалентная связь обладает свойством насыщенности – способностью атома образовывать столько ковалентных связей, сколько у него имеется энергетически доступных атомных орбиталей.

*Металлическая связь* возникает в результате частичной делокализации валентных электронов, которые достаточно свободно движутся в решетке металлов, электростатически взаимодействуя с положительно заряженными ионами. Силы связи не локализованы и не направлены, а делокализованные электроны обуславливают высокую тепло- и электропроводность.

Образование *водородной связи* обусловлено тем, что в результате сильного смещения электронной пары к электроотрицательному атому, атом водорода, обладающий эффективным положительным зарядом, может взаимодействовать с другим электроотрицательным атомом (F, O, N, реже Cl, Br, S). Энергия такого электростатического взаимодействия составляет 20...100 кДж·моль<sup>-1</sup>. Водородные связи могут быть внутри- и межмолекулярными. Внутримолекулярная водородная связь образуется, например, в ацетилацетоне и сопровождается замыканием цикла, молекулы карбоновых кислот могут димеризоваться за счет межмолекулярных водородных связей (рис. 1.16).

Исключительно важную роль водородная связь играет в биологических макромолекулах таких неорганических соединениях как H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>. За счет водородных связей вода характеризуется столь высокими по сравнению с H<sub>2</sub>Э (Э = S, Se, Te) температурами плавления и кипения. Если бы водородные связи отсутствовали, то вода плавилась бы при –100 °С, а кипела при –80 °С.

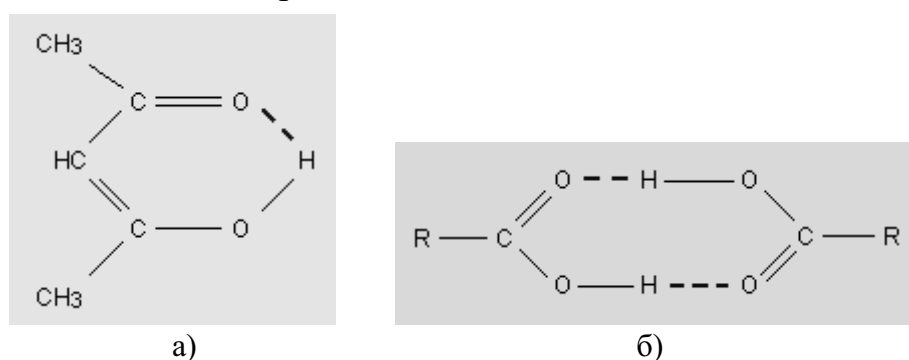


Рис. 1.16. Образование внутримолекулярных (а) и межмолекулярных (б) водородных связей

*Вандерваальсова (межмолекулярная) связь* – наиболее универсальный вид межмолекулярной связи, обусловленный дисперсионными си-

лами (индуцированный диполь – индуцированный диполь), индукционным взаимодействием (постоянный диполь – индуцированный диполь) и ориентационным взаимодействием (постоянный диполь – постоянный диполь). Энергия вандерваальсовой связи меньше водородной и составляет 2...20 кДж·моль<sup>-1</sup>.

## 1.5. Метод гибридных молекулярных орбиталей

Рассмотренный выше метод Льюиса позволяет предсказать химические формулы соединений, валентность элементов, но не дает информации о пространственной структуре молекул, не позволяет оценить их стабильность, энергии разрыва связей. Эти вопросы являются предметом рассмотрения различных теорий, рассматривающих молекулы с учетом существующих в них электронных орбиталей. Одной из таких теорий является метод гибридных молекулярных орбиталей. Исходной посылкой этой теории является то, что образование межатомной связи сопровождается объединением и изменением форм электронных орбиталей отдельных атомов. Очевидно, что химическая связь образуется тогда, когда результирующие силы притяжения электрона и двух ядер будут превышать силы расталкивания между этими ядрами. Чтобы это произошло, электрон должен преимущественно находиться в области пространства между ядрами, которую можно назвать связывающей областью. Наоборот, если электрон будет преимущественно находиться не между ядрами, а слева или справа от них, то результирующая сила расталкивания между ядрами даже возрастет. Эту область можно назвать «разрыхляющей».

### 1.5.1. Орбитали разрыхляющие и связывающие

Рассмотрим простейший случай иона молекулы водорода H<sub>2</sub>. В молекуле водорода в образовании молекулярных орбиталей могут участвовать только 1s-атомные орбитали двух атомов водорода. Когда атомы сближаются, то 1s-орбитали изолированных атомов начинают пересекаться, т. е. появляется область пространства, одновременно занятая орбиталями обоих атомов. Таким образом, формируется молекулярная орбиталь. Необходимо, однако, учесть, что с позиций квантовой механики нельзя превратить две орбитали в одну, т. к. это ограничит допустимый набор квантовых чисел электрона, т. е. система из двух взаимодействующих атомов водорода должна иметь две орбитали. Поскольку орбитали есть не что иное, как волновые функции вероятности нахождения электрона, то их взаимодействие и описывается суммой этих волновых

функций. В зависимости от сдвига фаз волновые функции могут быть либо синфазными, либо противофазными (рис. 1.17).

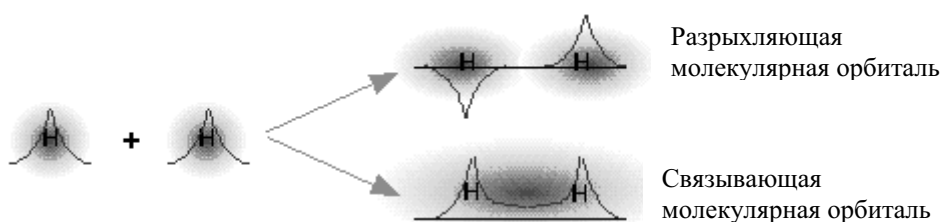


Рис. 1.17. Принцип формирования разрыхляющих и связывающих молекулярных орбиталей

Из рис. 1.17 видно, что электронная плотность посередине между ядрами для синфазного сложения значительна, а для противофазного равна нулю. Отрицательно заряженное электронное облако, сконцентрированное в межъядерном пространстве, притягивает положительно заряженные ядра и соответствует связывающей молекулярной орбитали  $\sigma^{c6}$ . А молекулярная орбиталь с нулевой плотностью в межъядерном пространстве соответствует разрыхляющей орбитали  $\sigma^*$ . Состояния  $\sigma^{c6}$  и  $\sigma^*$  отвечают разным уровням энергии, причем молекулярная орбиталь  $\sigma^{c6}$  имеет более низкую энергию по сравнению с исходными АО двух не взаимодействующих атомов водорода  $1s^1$  и  $1s^2$  (рис. 1.18).

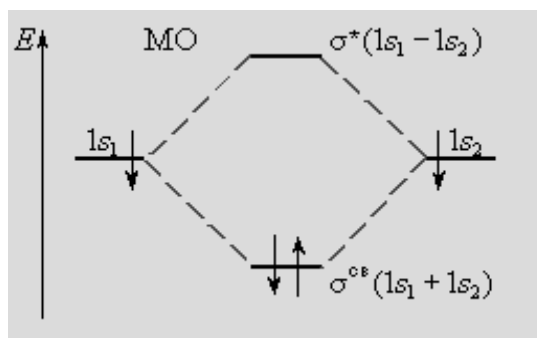


Рис. 1.18. Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней водорода

Переход двух электронов на МО  $\sigma^{c6}$  способствует понижению энергии системы; этот энергетический выигрыш равен энергии связи между атомами в молекуле водорода Н–Н. Даже удаление одного электрона с МО  $(\sigma^{c6})^2$  с образованием  $(\sigma^{c6})^1$  в молекулярном ионе  $\text{H}_2^+$  оставляет эту систему более устойчивой, чем отдельно существующие атом Н и ион  $\text{H}^+$ .



### 1.5.2. $\sigma$ и $\pi$ орбитали

На примере молекулы водорода было показано, как могут быть образованы молекулярные орбитали из двух  $s$ -орбиталей атомов. Однако, понятно, что образование молекулярных связей может происходить и за счет электронов, находящихся на  $p$ -орбиталях атомов. В отличие от  $s$ -орбиталей,  $p$ -орбитали не имеют сферической симметрии, а вытянуты вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений –  $p_x, p_y, p_z$ . В отдельном атоме эти направления никак не выделены, но при образовании молекулярных связей орбитали взаимодействующих атомов объединяются для образования молекулярных орбиталей принципиально по-разному. Если за ось  $x$  принимается линия, соединяющая ядра взаимодействующих атомов, то  $p_x$ -орбитали оказываются вытянутыми вдоль одной линии, а  $p_y$ - и  $p_z$ -орбитали ориентированы в перпендикулярных плоскостях. Аналогично рассмотренному выше случаю, две  $p_x$ -орбитали атомов дадут две молекулярных орбитали: связывающую  $\sigma$  и разрыхляющую  $\sigma^*$  (рис. 1.19.).

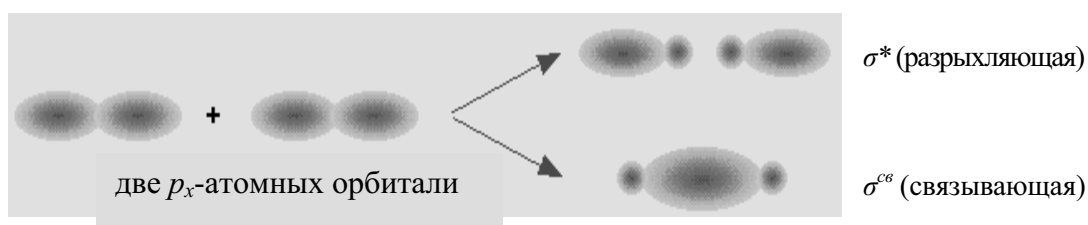


Рис. 1.19. Принцип формирования разрыхляющих и связывающих молекулярных орбиталей из двух  $p_x$ -орбиталей

Пример, демонстрирующий образование связывающей и разрыхляющей орбиталей из  $p_y$  и  $p_z$  атомных орбиталей, представлен на рис. 1.20. Эти молекулярные орбитали называются  $\pi$ -орбиталями. Различие в геометрии  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталей приводит к разнице энергий этих орбиталей. Энергия разрыхляющей  $\sigma^*$ -орбитали всегда выше энергий разрыхляющих  $\pi^*$ -орбиталей. Энергия связывающей  $\sigma$ -орбитали может быть и выше и ниже энергии связывающей  $\pi$ -орбитали.

Понятно, что в образовании химических связей могут участвовать электроны, находящиеся в атомах на разных типах атомных орбиталей, например  $s$  и  $p$ . Рассмотрим молекулу  $\text{BeH}_2$ . В невозбужденном состоянии валентные электроны в атоме  $\text{Be}$  находятся на  $2s$ -орбитали. Если следовать логике представления Льюиса, то для образования двух связей в молекуле  $\text{BeH}_2$ , должно произойти распаривание электронов  $2s$ -орбитали атома  $\text{Be}$  с переходом одного электрона на  $2p$ -орбиталь, следовательно две связи в молекуле будут образованы электронами, находящимися на разных орбиталях и эти две связи должны иметь разные свойства. Известно,

однако, что обе связи в молекуле  $\text{BeH}_2$  абсолютно эквивалентны. Для объяснения этого факта вводится понятие гибридных орбиталей.

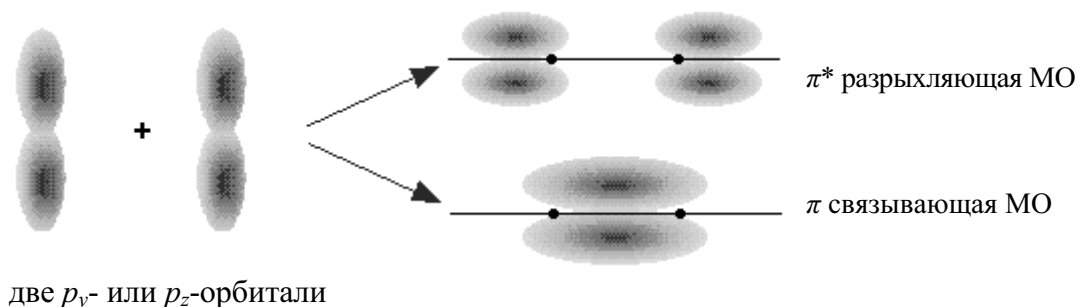


Рис. 1.20. Принцип формирования разрыхляющих и связывающих молекулярных орбиталей из двух  $p_y$ - или  $p_z$ -орбиталей

### 1.5.3. Гибридизация $s$ - и $p$ -орбиталей

Еще раз отметим, что гибридизация – это не физическое явление, а математическая операция сложения функций вероятности нахождения электронов в определенной точке пространства. Другими словами, гибридные орбитали – это абстракция, которая в некотором приближении описывает реальность и является полезной для понимания этой реальности.

Согласно представлению о гибридизации, химические связи образуются смешанными (гибридными) орбиталями, которые представляют собой линейную комбинацию атомных орбиталей данного атома ( $s$ - и  $p$ -орбиталей), обладают одинаковой энергией и формой, определенной ориентацией в пространстве (симметрией). Так,  $s$ - и  $p$ -орбитали создают две  $sp$ -гибридных орбитали, расположенные под углом  $180^\circ$  друг относительно друга. На рис. 1.21 приведена схема формирования двух  $sp$ -гибридных орбиталей из  $s$ - и  $p$ -орбиталей.

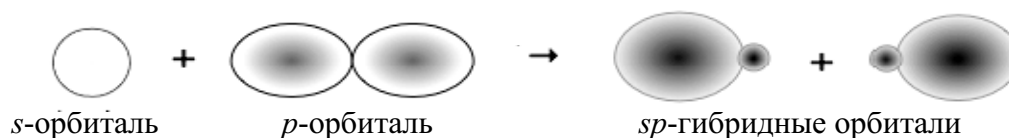
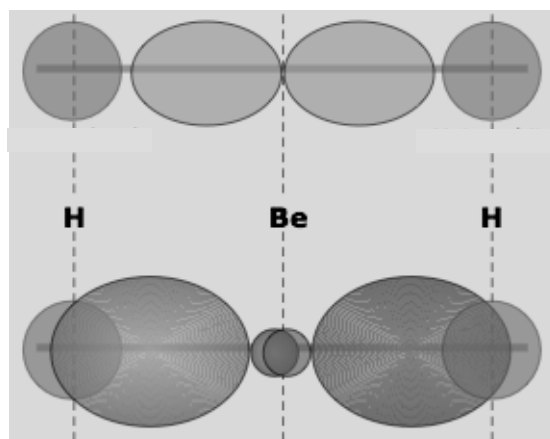


Рис. 1.21. Образование  $sp$ -гибридных орбиталей

Использование концепции гибридных орбиталей позволяет наглядно представить процесс формирования химических связей, предсказать и объяснить пространственную структуру молекул. Например, при образовании молекулы  $\text{BeH}_2$  происходит перекрытие  $1s$ -орбиталей атомов водорода с  $sp$ -гибридными орбиталями атома бериллия. Атомы водорода в молекуле расположены под углом  $180^\circ$ , что и наблюдается в реальности (рис. 1.22).

Валентные орбитали свободных атомов

H 1s-АО      Be 2p-АО      H 1s-АО



*sp*-гибридные орбитали

Рис. 1.22. Формирование связей в молекуле  $\text{BeH}_2$  перекрыванием H-1s- и Be-*sp*-орбиталей

Аналогично, в трехвалентном атоме бора  $\text{B}(2s^1 2p^2)$  из одной *s*- и двух *p*-орбиталей образуются расположенные в одной плоскости, под углом  $120^\circ$  друг к другу три  $sp^2$ -гибридных орбитали (рис. 1.23). Поэтому молекула  $\text{BF}_3$  будет иметь вид, представленный на рис. 1.24. Три атома водорода будут располагаться в вершинах равностороннего треугольника, в центре которого расположен атом бора. Все три связи в молекуле идентичны, более того, каждый из валентных электронов может быть обнаружен у любого из атомов водорода.

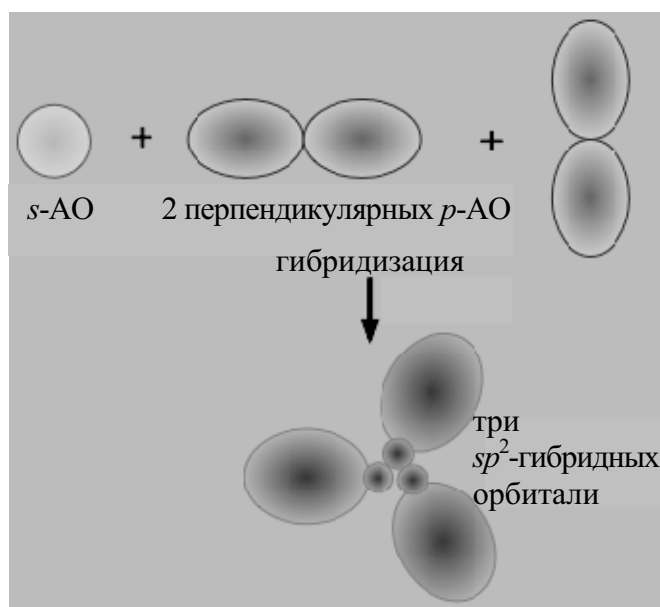


Рис. 1.23. Формирование  $sp^2$ -гибридных орбиталей в атоме бора



Рис. 1.24. Пространственная структура фторида бора

В четырехвалентном атоме углерода С ( $2s^1 2p^3$ ) за счет одной  $s$ -АО и трех  $p$ -АО образуются четыре гибридных  $sp^3$ -орбитали, угол между которыми равен  $109^\circ 28'$ , причем теперь это не плоская, а пространственная структура. В молекуле метана  $\text{CH}_4$  гибридные  $sp^3$ -орбитали полностью эквивалентны энергетически, а пространственно направлены к вершинам тетраэдра (рис. 1.25). Таким образом, когда один атом образует несколько связей, его валентные электроны в равной мере принадлежат всем орбиталям ( $s$  и  $p$ ;  $s$ ,  $p$  и  $d$ ).

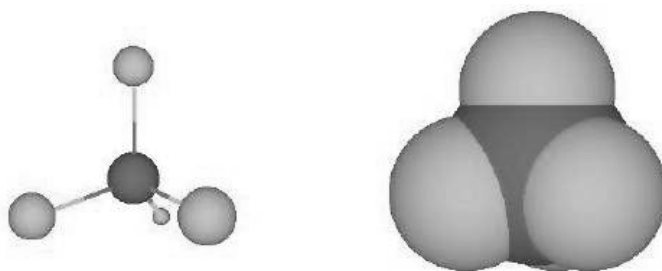


Рис. 1.25. Пространственная структура молекулы метана

## 1.6. Контрольные вопросы к главе 1

1. Поясните отличия между молекулярными, эмпирическими и структурными формулами химических соединений.
2. Определите, исходя из положения металла в периодической системе, какой из двух следующих гидроксидов является более сильным основанием и почему:  $\text{NaOH}$  или  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ?
3. Запишите электронную конфигурацию элемента, расположенного в периодической таблице под номером 47. Опишите свойства этого элемента.
4. Как известно, в последние годы получены сверхтяжелые элементы с номерами от 113 до 118, которые образуют так называемый «остров стабильности», т. к. имеют время жизни порядка секунды. Запишите электронную конфигурацию элемента под номером 118 и предскажите его свойства.
5. Объясните периодичность изменения энергии ионизации атома между периодами и немоноктонность ее изменения внутри одного периода.

6. Назовите основные факторы, определяющие длину химической связи в молекуле.
7. Почему дипольные моменты  $\text{NF}_3$  и  $\text{NH}_3$  при одинаковой гибридизации атома азота ( $sp^3$ ), примерно одинаковой полярности связей N–F и N–H (электроотрицательность азота равна 3, фтора – 4, водорода – 2,1) и сходной геометрии молекул существенно различаются?
8. В чем состоит правило октета, применяемое для определения валентности атомов?
9. Расположите по степени нарастания энергии связи основные типы химических связей.
10. Объясните различия между  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизациями.

## 2. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ

### 2.1. Основные понятия химической термодинамики

Базовым понятием термодинамики является понятие системы. Система – это тело, или группа тел, выделенных каким либо образом из окружающей среды. В зависимости от изучаемого явления система может иметь различную структурированность, различные размеры, но она всегда должна состоять из большого количества частиц. Только в этом случае для анализа системы можно использовать понятия температуры, давления, теплоты, энергии и т. д. С учетом характера взаимодействия системы с окружающей средой, системы делятся на изолированные, закрытые и открытые.

Если термодинамическая система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией, ее называют изолированной. Если система обменивается с окружающей средой только энергией, то она называется закрытой. Если же возможен энергетический и материальный обмен, то система называется открытой.

Совокупность всех физических и химических свойств системы называется состоянием системы. Состояние системы определяется термодинамическими свойствами – температурой, давлением, концентрацией, объемом, внутренней энергией  $U$ , энтальпией  $H$ , энтропией  $S$ , энергией Гиббса  $G$ . Термодинамические свойства системы являются функциями состояния, т. е. при переходе из одного состояния системы в другое они не зависят от пути процесса и определяются только конечным и начальным состояниями системы.

Свойства системы можно разделить на два класса: экстенсивные и интенсивные. Экстенсивные свойства пропорциональны массе системы. Изменение массы системы приводит к пропорциональному изменению экстенсивных свойств. К таким свойствам относятся внутренняя энергия, энтропия, объем, теплоемкость. Интенсивные свойства, к которым относятся температура и давление, не зависят от массы системы.

Если с течением времени в системе изменяется хотя бы одно из ее термодинамических свойств, то говорят, что в системе протекает термодинамический процесс. Если при этом происходит изменение химического состава, то этот процесс называется химической реакцией.

Термодинамические процессы можно разделить на самопроизвольные и несамопроизвольные. Самопроизвольные – процессы, не требующие затрат энергии извне системы. Несамопроизвольные процессы требуют таковых для своего протекания.

## 2.2. Термодинамические потенциалы

Совокупность всех видов энергии частиц в системе называется внутренней энергией системы  $U$ . Она складывается из энергии движения и взаимодействия молекул, энергии связи в молекулах, энергии движения и взаимодействия электронов и ядер и т. п. Абсолютная величина внутренней энергии не может быть определена, но ее изменение при переходе системы из одного состояния в другое, в результате осуществления химического процесса, поддается расчету. Внутренняя энергия зависит от природы вещества, его массы и от параметров состояния системы.

Большинство химических процессов сопровождается изменением объема системы и поэтому в описание этого процесса вовлекается и тепловая энергия  $Q_p$ , и работа. Если процесс идет при постоянном давлении, то работа задается выражением  $P\Delta V$  и изменение внутренней энергии  $\Delta U$  запишется в виде:

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V. \quad (2.1)$$

Количество теплоты, которым система обменилась с окружающей средой, следовательно, запишется в виде:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V. \quad (2.2)$$

Поскольку  $\Delta U$  и  $\Delta V$  являются функциями состояния, то и  $Q_p$  – количество теплоты, поглощенное или выделившееся в ходе процесса также является функцией состояния, которая известна как изменение энтальпии, или энтальпия процесса:

$$\Delta H \equiv Q_p = \Delta U + P\Delta V. \quad (2.3)$$

Энтальпия имеет размерность энергии (кДж). Ее величина пропорциональна количеству вещества; энтальпия единицы количества вещества (моль) измеряется в  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Согласно закону Гесса, «энтальпия процесса зависит только от начального и конечного состояния и не зависит от пути перехода его из одного состояния в другое». Закон Гесса позволяет обращаться с термохимическими уравнениями как с алгебраическими, т. е. складывать и вычитать их, если термодинамические функции относятся к одинаковым условиям.

Изменение энтальпии системы не может служить единственным критерием самопроизвольного осуществления химической реакции, по-

сколькo многие эндотермические процессы протекают самопроизвольно. Необходимо учитывать еще один фактор, определяющий способность системы самопроизвольно переходить из более упорядоченного к менее упорядоченному (более хаотичному) состоянию. Таким фактором является энтропия ( $S$ ) – термодинамическая вероятность состояния  $M$  системы. Термин энтропия был введен Р.Ю.И. Клаузиусом как отношение  $Q/T$  (приведенное тепло).

$$\Delta S = Q/T. \quad (2.4)$$

Распределение тепловой энергии в системе характеризуется числом доступных микросостояний, т. е. состояний, между которыми может быть распределена энергия. На этой основе можно дать альтернативное определение энтропии: энтропия пропорциональна натуральному логарифму термодинамической вероятности состояния  $M$  системы:

$$S = R \ln M, \quad (2.4)$$

где  $R$  – газовая постоянная, а  $M$  – число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию системы. Чем больше таких микросостояний, тем выше вероятность нахождения системы в этом макросостоянии. В отличие от других термодинамических функций, энтропия идеально кристаллического тела при абсолютном нуле равна нулю, поскольку  $M = 1$ .

Энтропия системы при нормальных условиях обозначается через  $S^\circ(T)$  и называется стандартной энтропией. Наличие табличных значений стандартных энтропий позволяет вычислять изменение энтропии  $\Delta S^\circ(T)$  в различных процессах.

Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса характеризуется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением энтальпии системы ( $\Delta H$ ), и энтропийным  $T\Delta S$ . Поскольку  $\Delta H$  и  $T\Delta S$  являются функциями состояния, то и разность этих термодинамических факторов является функцией состояния. Эта разность называется свободной энергией Гиббса ( $G$ , кДж):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.5)$$

Физический смысл свободной энергии Гиббса в том, что это максимально возможная работа, которую система может произвести при протекании процесса обратимо при постоянных температуре и давлении. Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ , то всегда  $\Delta G < 0$  и реакция возможна при любой температуре. Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$ , то всегда  $\Delta G > 0$ , и реакция с поглощением теплоты и уменьшением энтропии невозможна ни при каких условиях. В остальных случаях ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$  и  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ) знак  $\Delta G$  зависит от соотношения  $\Delta H$  и  $T\Delta S$ .



Для того, чтобы использовать энергию Гиббса для анализа химических превращений, мы должны знать энергии Гиббса компонентов реакции.

Общепринято, что стандартными условиями протекания термодинамических процессов являются давление 1 атм и температура 298 К. Значения термодинамических функций при стандартных условиях называются стандартными состояниями. Стандартное состояние термодинамической функции, например энтальпии, обозначается верхним и нижним индексами ( $\Delta H_{298}^{\circ}$ ). Нижний индекс обычно опускается ( $\Delta H^{\circ}$ ). Стандартная энтальпия образования  $\Delta H_f^{\circ}$  – тепловой эффект реакции образования одного моль вещества из составляющих его простых веществ, находящихся в стандартных состояниях. Аналогично определяются стандартные состояния других термодинамических функций.

Стандартную свободную энергию формирования можно найти через стандартную энтальпию формирования и стандартную энтропию:

$$\Delta G_f^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} - T\Delta S_f^{\circ}. \quad (2.6)$$

Это позволяет определить стандартную энергию Гиббса химической реакции как разность между стандартными энергиями формирования продуктов и исходных веществ:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{f\text{прод}}^{\circ} - \Delta G_{f\text{исх}}^{\circ}. \quad (2.7)$$

Записав уравнение (2.5) в виде

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S, \quad (2.8)$$

получим, что энтальпия реакции включает свободную энергию Гиббса и «несвободную» энергию  $T\Delta S$ . Энергия Гиббса равна максимальной полезной работе. Уменьшаясь с течением химического процесса,  $\Delta G$  достигает минимума в момент равновесия ( $\Delta G = 0$ ). Второе слагаемое  $T\Delta S$  (энтропийный фактор) представляет ту часть энергии системы, которая при данной температуре не может быть превращена в работу. Эта энергия способна лишь рассеиваться в окружающую среду в виде тепла.

Таким образом, в зависимости от условий протекания в системе квазистатического процесса, максимальная полезная работа  $W$  равна убыли термодинамических функций  $U$ ,  $H$ ,  $G$ . При постоянных энтропии и объеме,  $W = -\Delta U$ , при постоянных энтропии и давлении  $W = -\Delta H$ , при постоянных давлении и температуре  $W = -\Delta G$ .

По аналогии с механикой, где работа равна уменьшению потенциала функции состояния,  $U$ ,  $H$ ,  $G$  называются термодинамическими потенциалами. Внутреннюю энергию  $U$  можно назвать изохорно-изоэнтропийным потенциалом, энтальпию  $H$  – изобарно-изоэнтропийным потенциалом, а энергию Гиббса – изобарно-изотермическим потенциалом.

Если вещество находится в газовой смеси, то энергия Гиббса, приходящаяся на 1 моль индивидуального вещества в смеси, называется

химическим потенциалом  $\mu$ , т. е. химический потенциал – это парциальная молярная энергия Гиббса.

### 2.3. Условия химического равновесия

Для того чтобы найти изменение энергии Гиббса в условиях, отличных от стандартных, необходимо выяснить, каким образом эта энергия зависит от концентрации и температуры. Подставляя (2.3) в (2.5), получим:

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S. \quad (2.9)$$

Если рассматривать квазистатический процесс с бесконечно медленным и бесконечно малым изменением системы, то (2.9) можно переписать в виде:

$$dG = dU + dPV + PdV - dTS - TdS. \quad (2.10)$$

Предположим, что реакция протекает при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ) и обратимо ( $\Delta Q = TdS$ ). Тогда в ходе процесса будет совершаться только работа расширения ( $PdV$ ) и уравнение (2.10) сократится до вида:

$$dG = VdP. \quad (2.11)$$

Ранее мы условились считать, что все термодинамические потенциалы и их изменения мы относим к 1 молю вещества, т. е. – это молярные энергии. Но известно, что для 1 моля (идеального газа)  $V = RT/P$  и уравнение (2.11) можно переписать в виде:

$$dG = RTdP / P = RTd(\ln P). \quad (2.12)$$

Интегрируя (2.12) и полагая, что постоянная интегрирования равна  $G_o$  – энергия Гиббса в стандартном состоянии, получаем:

$$G = G^o + RT \ln(P / P^o). \quad (2.13)$$

Это уравнение позволяет, зная молярную энергию Гиббса идеального газа  $G^o$ , имеющего парциальное давление  $P^o$ , в смеси газов, находящейся в стандартном состоянии ( $P = 1$  атм,  $T = 298$  К), вычислить молярную энергию Гиббса  $G$  при парциальном давлении  $P$ . Уравнение (2.13) применимо и к необратимым процессам, поскольку  $G$  является функцией состояния и ее изменение не зависит от способа перехода из одного состояния в другое.

Отношение  $\alpha = P/P^o$  называется активной концентрацией (активностью) вещества в смеси газов. В определенном диапазоне параметров это же определение можно использовать и для растворов: активная концентрация вещества определяется как отношение концентрации этого вещества при заданных условиях к его концентрации в стандартном состоянии  $\alpha = C/C^o$ . С учетом этого, уравнение (2.13) можно переписать в классическом виде:

$$G = G^o + RT \ln \alpha. \quad (2.14)$$

Рассмотрим химическую реакцию:



В соответствии с (2.7) и (2.15), изменение энергии Гиббса этой химической реакции будет выражено следующим образом:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}. \quad (2.16)$$

В ходе реакции концентрации реагентов и продуктов реакции будут изменяться. Очевидно, что равновесие в рассматриваемой реакции будет достигнуто, когда  $\Delta G = 0$ . При этом установятся равновесные значения активных концентраций  $\bar{a}_i^j$ . Отметим, что установление равновесия означает не отсутствие реакции, а равенство скоростей прямой и обратной реакций:

$$\Delta G^o = -RT \ln \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}. \quad (2.17)$$

Выражение под знаком логарифма в (2.17), представляющее собой отношение произведения равновесных активностей продуктов к произведению активностей исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, называется константой равновесия:

$$\Delta G^o = -RT \ln K. \quad (2.18)$$

Подставляя (2.18) в (2.16), получаем закон Вант-Гоффа:

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}. \quad (2.19)$$

В большинстве практически интересных для нас случаев, активности реагентов с достаточной точностью могут быть заменены их концентрациями (для растворов) или парциальными давлениями (для смесей газов). Константы равновесия, выраженные через концентрации и парциальные давления, примут следующий вид:

$$K_C = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}, \quad K_P = \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta}. \quad (2.20)$$

Эти уравнения представляют собой варианты записи закона действующих масс для обратимых реакций в состоянии равновесия. При постоянной температуре отношение равновесных концентраций (парциальных давлений) конечных продуктов к равновесным концентрациям (парциальным давлениям) исходных реагентов, возведенных соответственно в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам, величина постоянная.

## 2.4. Растворы

### 2.4.1. Классификация растворов

Раствором называется однородная смесь, состоящая из двух или более веществ, состав которой может непрерывно меняться в некоторых пределах. Растворы могут существовать в любых фазовых состояниях веществ, поэтому различают газообразные, жидкие и твердые растворы.

Газообразные растворы обычно представляют собой смеси газов, но иногда и растворы жидкостей или твердых тел в газах. Реальные газы не всегда способны смешиваться в любых пропорциях. Например, газовые смеси аммиака с азотом, гелия с бензолом в некотором диапазоне давлений и температур распадаются на две газовые фазы с разным содержанием компонентов.

Твердые растворы образуются при кристаллизации жидких расплавов или при растворении газов в твердом теле. Твердые растворы делятся на растворы замещения, внедрения и вычитания.

Наиболее распространены твердые растворы внедрения. В таких растворах кристаллическая решетка растворителя остается неизменной, но часть атомов или ионов в этой решетке замещаются на атомы или ионы другого вещества. Твердые растворы образуются, если вещества не слишком сильно отличаются друг от друга по кристаллографическим свойствам и размерам частиц. При образовании твердых растворов возможны ситуации, когда вещества растворяются друг в друге в любых пропорциях и тогда говорят о непрерывном ряде твердых растворов. К таким растворам относятся системы Au-Ag, Au-Cu. Но чаще встречаются системы с ограниченным диапазоном растворимости твердых веществ друг в друге, когда раствор существует только в ограниченном диапазоне концентраций смешиваемых веществ. Такие растворы встречаются, в частности, среди металлических и солевых систем: Co-Mo,  $KNO_3$ - $NaNO_3$ . Тип кристаллической решетки растворителя и число частиц в ней при образовании твердого раствора остается неизменным, но изменяется ее плотность и параметры решетки.

Твердые растворы внедрения возникают при проникновении частиц одного вещества в междоузлия кристаллической решетки растворителя. Растворы внедрения образуются, если размеры частицы растворяемого вещества существенно меньше размеров частиц растворителя. Растворы внедрения возникают обычно при растворении неметаллов (водород, азот, углерод, бор, кислород) в металлах. При внедрении новых частиц в кристаллическую решетку в ней возникают значительные напряжения, поэтому концентрации растворенного вещества в раство-

рах внедрения обычно невелики. Образование растворов внедрения происходит, например, при азотировании, борировании, науглероживании сталей, при растворении водорода в платине и палладии.

Твердые растворы вычитания образуются при выпадении некоторых атомов из кристаллической решетки. Такие растворы встречаются достаточно редко.

Электрохимия имеет дело в основном с жидкими растворами. Хотя с термодинамической точки зрения все вещества в растворе равнозначны, в жидком растворе различают растворитель и растворенное вещество. Под растворителем понимают вещество, которого в растворе больше. Такое деление условно, особенно если концентрации веществ в растворе соизмеримы.

При образовании жидкого раствора растворенное вещество может находиться в растворе в виде отдельных молекул, ассоциатов нескольких молекул, а может полностью диссоциировать на ионы.

#### **2.4.2. Концентрация растворов**

Важнейшей характеристикой раствора является концентрация его компонентов. Существует несколько способов выражения концентрации раствора.

Молярная доля ( $x_i$ ), или молярное содержание ( $x_i$  %)  $i$ -го компонента – отношение числа молей  $i$ -го компонента раствора  $n_i$  к сумме молей всех компонентов:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad x_i \% = \frac{n_i}{\sum n_i} 100.$$

Массовая доля ( $W_i$ ), или массовое содержание ( $W_i$  %) – отношение массы  $i$ -го компонента  $m_i$  к массе всего раствора:

$$W_i = \frac{m_i}{\sum m_i}, \quad W_i (\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} 100.$$

Молярная концентрация ( $c_i$ ) – количество  $i$ -го компонента в молях в 1 дм<sup>3</sup> раствора:

$$c_i = \frac{n_i}{V},$$

где  $V$  – объем раствора, дм<sup>3</sup>.

Моляльность ( $m_i$ ) – количество  $i$ -го компонента в молях в 1000 г растворителя:

$$m_i = \frac{n_i}{m} 1000,$$

где  $m$  – масса растворителя, г.

### **2.4.3. Сольватация**

Жидкие растворы могут быть получены при растворении газов, жидкостей или твердых тел в жидком растворителе. Образование жидкого раствора сопровождается изменением характеристик растворителя, в частности, структуры и межмолекулярного взаимодействия. Известно, что практически все жидкости обладают некоторым подобием кристаллической структуры. В частности, показано, что жидкая вода имеет льдоподобный каркас, пустоты которого заполнены молекулами воды, не входящими в этот каркас. В отличие от льда, молекулы жидкой воды имеют лишь ближний порядок, т. е. структура, похожая на кристалл льда, сохраняется на размерах порядка нескольких межатомных расстояний.

При введении в растворитель растворяемое вещество существенно изменяет расположение частиц, изменяя силы межмолекулярного взаимодействия.

Образование жидких растворов обычно сопровождается процессом сольватации. Считается, что каждая частица растворенного вещества (ион, атом, молекула) окружена молекулами растворителя, связанными с ней каким-либо типом связей. Различают первичную и вторичную сольватные оболочки. Первичная сольватная оболочка состоит из молекул растворителя, находящихся в непосредственной близости от частицы растворяемого вещества и движущихся в растворе вместе с частицей. Число молекул растворителя в первичной сольватной оболочке называется координационным числом сольватации данной частицы. Это число зависит от природы и растворителя, и растворяемого вещества. Во вторичную сольватную оболочку входят молекулы растворителя, находящиеся дальше от растворенной частицы, но взаимодействующие с молекулами первичной сольватной оболочки.

Сольватация в водных растворах называется гидратацией и оказывает сильное влияние на свойства растворов, особенно электролитов. Это связано с сильным взаимодействием ионов электролита с полярными молекулами воды.

Термодинамическая устойчивость сольватов определяется изменением энергии Гиббса при сольватации ( $\Delta G_{solv}$ ), которая составляет порядка  $1 \dots 10$  кДж/моль.

### **2.4.4. Парциальные молярные величины**

Термодинамические свойства раствора, как и свойства любой термодинамической системы, подразделяются на экстенсивные и интенсивные. Экстенсивные свойства пропорциональны массе системы. Изменение массы системы приводит к пропорциональному изменению

экстенсивных свойств. Интенсивные свойства, к которым относятся температура и давление, не зависят от массы системы. Экстенсивные термодинамические свойства – объем ( $V$ ), внутреннюю энергию ( $U$ ), энтальпию ( $H$ ), энергию Гиббса ( $G$ ), энтропию ( $S$ ) – приходится относить к раствору в целом, а не к отдельным его составляющим. Для того, чтобы определить вклад отдельных компонентов в перечисленные термодинамические функции, Льюисом было предложено использовать парциальные молярные величины.

Парциальной молярной величиной данного компонента  $i$  раствора называют частную производную от экстенсивного свойства раствора по числу молей этого компонента ( $n_i$ ) при постоянстве температуры, давления и числа молей всех остальных компонентов раствора. Символом парциальной молярной величины является горизонтальная черта над буквенным обозначением потенциала. Нижний индекс показывает номер компонента раствора, номером 1 обозначается растворитель. Например, парциальная молярная энергия Гиббса, которая называется также химическим потенциалом раствора, равна:

$$\mu = \bar{G}_i = \left[ \frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} .$$

Парциальная молярная величина какого-либо свойства компонента раствора показывает изменение этого свойства при добавлении 1 моля этого компонента к столь большому количеству остального раствора, что эта добавка практически не изменяет свойства раствора.

Парциальные молярные величины имеют то же значение в термодинамических расчетах процессов в растворах, что и соответствующие функции при расчетах процессов с участием чистых веществ. Например, известно, что для чистых веществ справедливы соотношения:

$$\left[ \frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = -S; \quad \left[ \frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V; \quad \left[ \frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = C_P; \quad G = H - TS .$$

Аналогично, для парциальных молярных величин справедливы термодинамические соотношения:

$$\left[ \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right]_{P,n_j} = -\bar{S}_i; \quad \left[ \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right]_{T,n_j} = -\bar{V}_i; \quad \left[ \frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right]_{P,n_j} = -\bar{C}_{P_i}; \quad \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i .$$

Если раствор находится при постоянных температуре и давлении, то величина экстенсивного свойства всего раствора будет равна сумме произведений парциальных молярных величин компонентов раствора на число молей этих компонентов. Например, для энтропии раствора справедливо соотношение:

$$S = \bar{S}_1 n_1 + \bar{S}_2 n_2 + \dots + \bar{S}_k n_k .$$

### 2.4.5. Активность

Раствор называют идеальным, если зависимость химических потенциалов (парциальных энергий Гиббса) компонентов раствора имеет вид:

$$\bar{G}_{i,ид} = \bar{G}_{i,x}^o + RT \ln x_i, \quad (2.21)$$

где  $x_i$  – молярная доля вещества  $i$ .

В принципе, все термодинамические уравнения, выведенные для идеальных растворов, неадекватно описывают свойства реальных растворов, но для того, чтобы сохранить формы выведенных уравнений, было предложено заменить в них концентрацию на активность ( $a$ ). С учетом этого, в отличие от уравнения (2.21) для идеального раствора, выражение для химического потенциала компонента реального раствора запишется в виде:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_{i,x}^o + RT \ln a_{i,x}. \quad (2.22)$$

Вычитая (2.21) из (2.22), получим:

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{G}_i = RT \ln \frac{a_{i,x}}{x_i} = RT \ln \gamma_{i,x}, \quad (2.23)$$

где величина  $\gamma_{i,x} = a_{i,x}/x_i$  называется коэффициентом активности. Коэффициент активности характеризует работу, которую нужно совершить для переноса 1 моля вещества из идеального раствора в реальный раствор той же концентрации. Числовое значение коэффициента активности зависит от способа выражения концентрации раствора. Если концентрация компонента выражена в молярных долях  $x_i$ , то  $a_{i,x} = \gamma_{i,x}x_i$  и  $\gamma_{i,x}$  называется рациональным коэффициентом активности. Если концентрация раствора выражена через молярность  $C_i$ , то  $a_{i,C} = \gamma_{i,C}C_i$ , и  $\gamma_{i,C}$  называется молярным коэффициентом активности.

### 2.4.6. Осмос

Если система, разделенная мембраной, представляет собой растворы, в которых через мембрану способны проходить только молекулы растворителя, то свойства ее будут определяться разностью молярных долей (концентраций) растворителя по обе стороны мембраны.

Явление, связанное со способностью проходить через мембрану, в частности, только молекул растворителя, называется осмосом, а вызываемое им изменение давления по обе стороны мембраны – осмотическим давлением.

Представим, что сосуд с двумя горлышками для залива раствора разделен мембраной М (рис. 2.1). В каждую часть сосуда зальем растворы, отличающиеся только концентрацией  $\chi$ . Поскольку молярные доли растворителя по обе стороны мембраны не совпадают, то стремление их



к выравниванию приведет к переходу части растворителя в ту часть сосуда, где концентрация растворенного вещества больше. Увеличение количества растворителя эквивалентно возрастанию давления, и если мембрана способна к деформации, она изогнется в сторону с меньшей концентрацией растворенного вещества (рис. 2.1, а).

Если мембрана жесткая, то в отсеке с большей концентрацией количество растворителя будет возрастать до тех пор, пока гидростатическое давление  $h$  (рис. 2.1, б) не станет равным осмотическому давлению и не прекратит осмос.

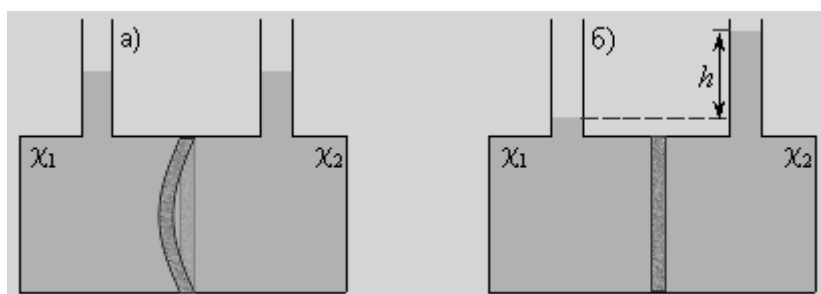


Рис. 2.1. Схема разности осмотических давлений при  $\chi_1 < \chi_2$  при эластичной (а) и жесткой (б) мембранах.

Осмотическое давление  $\pi$  – внутреннее давление растворенного вещества, численно равно тому внешнему давлению, которое нужно приложить, чтобы прекратить осмос. Оно зависит от температуры и концентрации.

По аналогии с поведением идеального газа Я.Х. Вант-Гофф предложил следующую связь осмотического давления с параметрами системы:

$$\pi V = RT. \quad (2.24)$$

По Вант-Гоффу, осмотическое давление раствора численно равно тому газовому давлению, которое имело бы растворенное вещество, будучи переведенным в газообразное состояние в том же объеме и при той же температуре. Поскольку объем (разбавление) обратно пропорционален концентрации, то закон Вант-Гоффа можно записать в виде:

$$\pi = \chi RT, \quad (2.25)$$

где  $\chi$  – концентрация. Так как объем одного моля газообразного вещества при нормальных условиях равен 22,4 литра, то осмотическое давление раствора, содержащего 1 моль вещества, равно 22,4 атм.

Измерение осмотического давления раствора используется для определения молекулярных масс даже разбавленных растворов, что позволяет оценивать молекулярные массы растворимых высокомолекулярных соединений, в частности, биополимеров. Заменяв  $C(B)$  в форму-

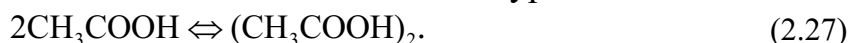
ле Вант-Гоффа соотношением  $(m(B) \cdot 1000 / \mu(B) \cdot V)$ , получим уравнение, позволяющее вычислять молекулярные массы растворенных веществ:

$$\mu(B) = \frac{m(B)RT \times 1000}{\pi V}, \quad (2.26)$$

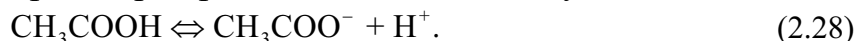
где  $m(B)$  – масса растворенного вещества,  $V$  – объем раствора.

Если растворы характеризуются одинаковыми осмотическими давлениями, то по Вант-Гоффу такие растворы называются изотоническими. Независимо от природы растворенного вещества, изотоничность является следствием одинакового числа частиц в растворе.

Поскольку при растворении реальное число частиц может отличаться от числа растворенных молекул, Вант-Гофф ввел понятие изотонического коэффициента  $i$  – отношение числа всех частиц к числу растворенных молекул. Изотонический коэффициент может быть как меньше, так и больше единицы. Например, в бензольном растворе уксусной кислоты  $i < 1$ , т. к. в этом растворе число частиц меньше числа молекул. В результате реакции ассоциации в соответствии с уравнением



Если же в растворе преобладает диссоциативный механизм, то изотонический коэффициент становится больше единицы. Например, в водном растворе уксусной кислоты протекает реакция диссоциации, где количество частиц в растворе превышает число молекул кислоты:



## 2.5. Основные понятия электрохимии

### 2.5.1. Растворы электролитов

Первая теория электролитической диссоциации была предложена С.А. Аррениусом в 1883 г. Эта теория используется и до сих пор, несмотря на ограниченность области ее применения. Согласно этой теории молекулы кислот, оснований, солей при растворении распадаются (диссоциируют) на противоположно заряженные ионы. Процесс диссоциации обратим, т. е. одновременно с образованием ионов из молекул происходит и обратный процесс – образование молекул из ионов, т. е. устанавливается равновесие. Раствор электролита по Аррениусу представляет собой смесь молекул растворителя, молекул и ионов электролита. В этой смеси отсутствуют взаимодействия между растворенным веществом и растворителем.

Электролитами называются вещества, которые в растворе или расплаве самопроизвольно распадаются на способные длительно сущест-

вывать ионы. Поскольку распадается на ионы электронейтральное вещество, то сумма зарядов отрицательного знака в электролите равна сумме зарядов положительного знака. Поэтому, несмотря на наличие свободных ионов, раствор электролита сохраняет электронейтральность, а число ионов определяется стехиометрическими коэффициентами.

Способность к электролитической диссоциации обнаруживают вещества, образующие ионные кристаллы или состоящие из молекул с высокополярной ковалентной связью при их растворении в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью. В кристаллах с ионной связью, например  $\text{NaCl}$ , ионы располагаются в узлах кристаллической решетки. При внесении кристалла в воду, ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  переходят в раствор в результате взаимодействия с полярными молекулами воды, ведущего к гидратации ионов. При растворении полярных веществ, например  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в растворителях, имеющих высокую диэлектрическую проницаемость (например, воду с  $\epsilon = 81$ ), происходит ослабление в  $\epsilon$  раз связей в молекуле, что также приводит к образованию гидратированных ионов. Следует отметить, что вода является уникальным растворителем, поскольку имеет высокую диэлектрическую проницаемость и высокую полярность молекул.

Согласно современным представлениям, ионы в растворе сольватированы, т. е. окружены определенным количеством молекул растворителя, ориентированных так, чтобы скомпенсировать заряд иона. Эти молекулы прочно удерживаются около иона и участвуют вместе с ним в тепловом движении, или направленном движении под действием электрического поля. Энергия ион-дипольных взаимодействий довольно велика (соизмерима с энергией химических связей). Энтальпия и энергия Гиббса сольватации ионов по абсолютной величине тем больше, чем выше заряд иона и меньше его радиус. Наличие вокруг иона сольватной оболочки является главным фактором, препятствующим рекомбинации ионов.

Кроме сольватации, важным фактором, приводящим к диссоциации электролита, является способность молекул растворителя образовывать различные связи с частицами электролита. Например, молекулы воды могут образовывать достаточно прочные водородные связи не только между собой, но и с другими молекулами, содержащими электроотрицательные атомы (F, Cl, O и др.). Например, при растворении  $\text{HCl}$  в воде, молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , за счет образования водородной связи между атомами кислорода воды и атомами водорода  $\text{HCl}$ , вызывают диссоциацию молекулы  $\text{HCl}$  на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . В результате образуется ион  $\text{Cl}^-$  и ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Протеканию этого процесса способствует высокая диэлектрическая проницаемость воды, ослабляющая энергию связи  $\text{H}-\text{Cl}$ .

Электролиты, которые распадаются на ионы с одинаковой зарядностью катиона и аниона называются симметричными. Если образующиеся ионы однозарядные, то электролит относится к типу 1,1-зарядных электролитов (NaCl, HCl и др.), если двухзарядные, то к типу 2,2-зарядных (MgSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>). Электролиты, ионы которых имеют неодинаковые заряды, называются несимметричными: 1,2-зарядный электролит K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3,1-зарядный электролит Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Электролиты разделяют на сильные и слабые в зависимости от того, все ли молекулы распадаются на ионы. Поскольку способность веществ распадаться на ионы зависит и от свойств растворителя, то одни и те же вещества могут быть сильными электролитами в одних растворителях и слабыми в других. Для водных растворов к сильным электролитам, все молекулы которых распадаются на ионы, относятся почти все неорганические соли, многие минеральные кислоты и гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов. Чем меньше сила притяжения водорода к кислотному остатку, тем сильнее электролит. Например, в ряду HF-HCl-HBr-HI сила электролита увеличивается слева направо, поскольку радиус галогена увеличивается, сила взаимодействия с ионом водорода уменьшается, а диссоциация возрастает. К слабым электролитам относятся вещества, которые распадаются на ионы лишь частично. В водных растворах слабыми электролитами являются некоторые минеральные кислоты (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), основания (NH<sub>3</sub>), некоторые соли (HgCl<sub>2</sub>), большинство органических кислот, амины. Вода также относится к слабым электролитам и диссоциирует на ион гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и ион гидроксила OH<sup>-</sup> в следующей реакции:



### **2.5.2. Электролитическая диссоциация в растворе**

В состоянии равновесия доля молекул, распавшихся на ионы, характеризуется степенью диссоциации электролита  $\alpha$ , равной отношению количества молекул, распавшихся на ионы к количеству молекул введенных в раствор. Величина  $\alpha$  может меняться от нуля при отсутствии диссоциации до единицы при полной диссоциации. Степень диссоциации зависит от природы растворителя, концентрации электролита, температуры, присутствия других электролитов в растворе. Чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем выше степень диссоциации. Это правило хорошо выполняется в пределах одной группы растворителей, например спиртов, но нарушается при использовании в качестве растворителей представителей различных групп, например нитрометана, пиридина.

Для слабых электролитов, к каковым относятся некоторые кислоты и основания, константа равновесия реакции диссоциации получила название константы диссоциации  $K_D$ , которая является важной характеристикой состояния электролита в растворе. Для электролита  $AB$ , диссоциирующего на ионы  $A^+$  и  $B^-$ , выражение для константы диссоциации имеет вид:

$$K_D = \frac{C_{A^+} C_{B^-}}{C_{AB}}, \quad (2.30)$$

где  $C_i$  – концентрации ионов  $A^+$ ,  $B^-$  и концентрация молекул  $AB$  соответственно. Если  $C$  – концентрация молекул электролита, а  $\alpha$  – степень диссоциации, то равновесные концентрации частиц будут соответственно равны:

$$C_{A^+} = \alpha C, \quad C_{B^-} = \alpha C, \quad C_{AB} = C(1 - \alpha). \quad (2.31)$$

Подставляя эти выражения в (2.30), получаем:

$$K_D = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (2.32)$$

Уравнение (2.32) называется законом разведения Оствальда. При небольших  $\alpha$  можно положить, что  $1 - \alpha \approx 1$ , тогда уравнение (2.32) может быть представлено в виде:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C}}. \quad (2.33)$$

Можно видеть, что при малых  $\alpha$  степень диссоциации обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации электролита. Константа диссоциации зависит от природы растворителя, но не зависит от концентрации электролита в растворе. При бесконечном разбавлении степень диссоциации  $\alpha$  стремится к единице.

Зачастую в литературе используется другая форма записи формул констант диссоциации. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты:



константа диссоциации может быть записана в виде:

$$K_D = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \quad (2.35)$$

где выражение в квадратных скобках означает концентрацию.

Константы диссоциации слабых кислот и оснований – очень малые величины. Например, константа диссоциации уксусной кислоты  $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}$ . Поэтому их выражают через отрицательный десятичный логарифм:  $-\lg K_{\text{дисс}} = pK_{\text{дисс}}$ . Тогда  $pK$  уксусной кислоты  $pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,73$ .

Чем слабее электролит (т. е. чем сильнее связаны между собой ионы в молекуле электролита), тем меньше константа диссоциации, и тем больше смещено влево равновесие реакции диссоциации. Если слабый электролит является многоосновной кислотой или основанием, например  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , то диссоциация протекает ступенчато и каждой ступени диссоциации соответствует своя константа диссоциации. Константа диссоциации каждой последующей стадии всегда на несколько порядков меньше предыдущей.

### 2.5.3. Водородный показатель (рН)

Понятие константы диссоциации может быть применено и к растворителям, если их молекулы также способны распадаться на ионы. Например, как было показано выше, вода относится к слабым электролитам и способна распадаться на ионы. Иногда при записи реакции диссоциации воды тот факт, что ион водорода связывается с молекулой воды, образуя ион гидроксония, опускается и реакция записывается следующим образом:



Константа диссоциации воды при 298 К:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (2.37)$$

При столь малой константе диссоциации концентрация воды остается практически неизменной и равной 55,6 моль/л. Следовательно, справедливо выражение  $K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = \text{const}$ .

Численная величина произведения ионов, на которые диссоциирует вода, называемое ионным произведением воды  $K_B$ , равна:

$$K_B = C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 1 \cdot 10^{-14} \quad (2.38)$$

Таким образом, в пределах при нормальных условиях ионное произведение воды  $K_B = 10^{-14}$ . Равенство концентраций ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  соответствует нейтральной среде  $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 1 \cdot 10^{-7}$ . При  $C_{\text{H}^+} > 1 \cdot 10^{-7}$  среда является кислой, при  $C_{\text{H}^+} < 1 \cdot 10^{-7}$  – щелочной.

Для определения кислотно-основных свойств раствора пользуются водородным показателем рН. По определению, это отрицательный десятичный логарифм концентрации водородных ионов:  $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$ .

Очевидно,  $-\lg C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-} = -\lg 1 \cdot 10^{-14}$  дает  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ .

Тогда  $\text{pH} < 7$  указывает на кислую среду;  $\text{pH} > 7$  соответствует щелочной среде;  $\text{pH} = 7$  – нейтральной среде.

#### 2.5.4. Растворы сильных электролитов

Принципиальное отличие сильных электролитов от слабых состоит в том, что равновесие диссоциации сильных электролитов полностью смещено вправо:



Потому константа равновесия (диссоциации) оказывается величиной неопределенной. Снижение электропроводности при увеличении концентрации сильного электролита обусловлено электростатическим взаимодействием ионов.

Несмотря на то, что теория Аррениуса позволила объяснить многие экспериментально наблюдаемые свойства растворов слабых электролитов малой концентрации, описать поведение концентрированных растворов слабых электролитов и растворов сильных электролитов с позиций этой теории оказалось невозможным.

Дальнейшее развитие теория электролитической диссоциации получила в работах В. Оствальда, Г.В. Нернста и др. Было показано, что свойства электролитов существенно отличаются от свойств идеальных растворов и отклонения от идеальности в растворах электролитов более значительны, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации. Это объясняется увеличением числа частиц в растворе электролита за счет диссоциации и появления электростатического взаимодействия между ионами. Было также обнаружено, что повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и осмотическое давление в растворах электролитов значительно больше, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации.

Вант-Гофф показал, что осмотическое давление растворов электролитов  $\pi$  подчиняется уравнению

$$\pi = iCRT, \quad (2.40)$$

где  $i$  – изотонический коэффициент Вант-Гоффа характеризует во сколько раз изменилось общее число частиц в растворе в результате диссоциации. Если электролит с концентрацией  $C$  моль/л имеет степень диссоциации  $\alpha$  и из его молекулы при диссоциации образуется  $\nu$  ионов, то

$$i = \frac{C(1-\alpha) + \nu C\alpha}{C} = 1 + \alpha(\nu - 1). \quad (2.41)$$

В числителе выражения (2.41) стоит общее число частиц в растворе: ионов  $\nu C\alpha$  и оставшихся недиссоциированными молекул  $C(1-\alpha)$ , а в знаменателе – число молекул, введенных в раствор. Из уравнения (2.41) следует, что при  $\alpha = 0$  (в отсутствии диссоциации)  $i = 1$ , а для сильных электролитов, когда  $\alpha = 1$ , изотонический коэффициент должен быть равен числу ионов, на которые распадается молекула при диссоциации  $i = \nu$ .

В реальности целочисленные значения изотонического коэффициента практически не встречаются, т. е.  $i < \nu$ .

Причины этого были объяснены в теории У. Дебая и Й. Хюккеля, которые предложили модель, положенную в основу теории сильных электролитов. Основными постулатами теории Дебая и Хюккеля являются следующие:

- Электролит полностью диссоциирует лишь в сравнительно разбавленных растворах (до концентраций  $C = 0,01$  моль·л<sup>-1</sup>).
- Каждый ион окружен оболочкой из ионов противоположного знака. В свою очередь, каждый из этих ионов сольватирован. Это окружение называется ионной атмосферой.

Очевидно, что при электростатическом взаимодействии ионов противоположных знаков необходимо учитывать влияние ионной атмосферы. При движении катиона в электростатическом поле ионная атмосфера деформируется; она сгущается перед ним и разрежается позади него. Эта асимметрия ионной атмосферы оказывает тем более тормозящее действие движению катиона, чем выше концентрация электролитов и чем больше заряд ионов. В этих системах само понятие концентрации становится неоднозначным и должно заменяться активностью. В частности, для бинарного 1,1-зарядного электролита АВ, диссоциирующего на ионы А<sup>+</sup> и В<sup>-</sup> активности катиона ( $\alpha_+$ ) и аниона ( $\alpha_-$ ) соответственно равны:

$$\alpha_+ = \gamma_+ C_{A^+}, \quad \alpha_- = \gamma_- C_{B^-}, \quad (2.42)$$

где  $C_{A^+}$  и  $C_{B^-}$  – концентрации соответственно катиона и аниона,  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  – их коэффициенты активности.

Определить активности каждого иона в отдельности невозможно, поэтому для 1,1-зарядных электролитов пользуются средними геометрическими значениями активностей и коэффициентов активностей:

$$\alpha_{\pm} = \sqrt{\alpha_+ \alpha_-}; \quad \gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}. \quad (2.43)$$

Коэффициент активности по Дебаю–Хюккелю зависит, по крайней мере, от температуры, диэлектрической проницаемости растворителя ( $\epsilon$ ) и ионной силы (I); последняя служит мерой интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе.

Для данного электролита коэффициент активности выражается уравнением Дебая–Хюккеля:

$$\lg \gamma = -0,51z^2 \sqrt{I}. \quad (2.44)$$

Ионная сила, в свою очередь, равна:

$$I = 1/2 \sum C_i z_i^2. \quad (2.45)$$



Здесь  $C$  – аналитическая концентрация;  $z$  – заряд катиона или аниона. Для 1,1-зарядного электролита ионная сила совпадает с концентрацией. Таким образом,  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при одинаковых концентрациях будут иметь разные ионные силы. Сопоставление свойств растворов сильных электролитов можно проводить только тогда, когда ионные силы одинаковы; даже небольшие примеси резко изменяют свойства электролита.

На рис. 2.2 сопоставляются вычисленные и экспериментальные значения  $\lg \gamma_{\pm}$  при различных ионных силах. Из него видно, что уравнение Дебая–Хюккеля выполняется только для разбавленных растворов. Пунктирные прямые рассчитаны по уравнению Дебая–Хюккеля. Знание коэффициентов активностей позволяет оценить реальные свойства сильных электролитов.

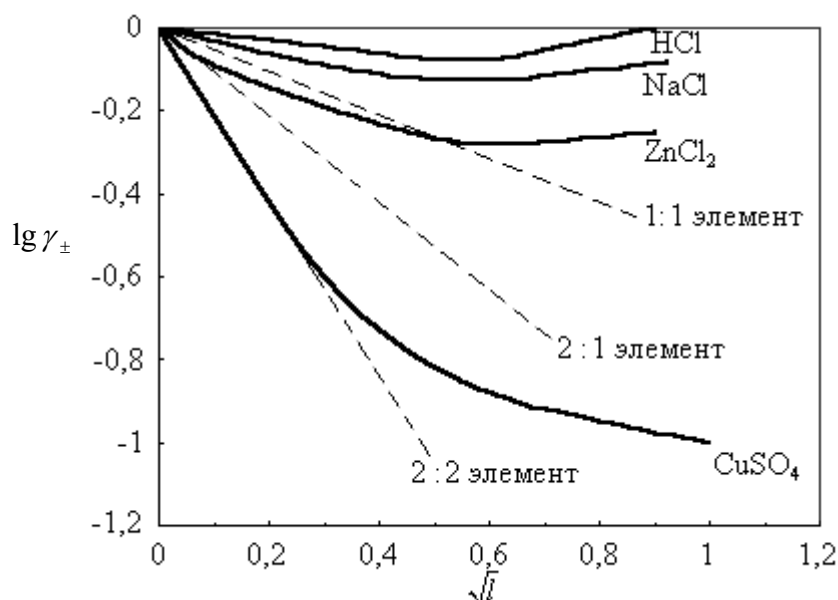


Рис. 2.2. Зависимость коэффициента активности от ионной силы

### 2.5.5. Типы окислительно-восстановительных реакций

Все химические реакции, в которых электроны переходят от одного вещества или его части (восстановителя) к другому веществу или к другой части одного и того же вещества (окислителю), называются окислительно-восстановительными, или редокс-процессами. Любому веществу-окислителю ( $\text{Ox}_1$ ) соответствует восстановленная форма ( $\text{Red}_1$ ), а любому восстановителю ( $\text{Red}_2$ ) – окисленная форма ( $\text{Ox}_2$ ). Вместе они образуют сопряженную окислительно-восстановительную пару (полуреакцию):



Сложение обеих полуреакций позволяет записать в общем виде окислительно-восстановительную реакцию:

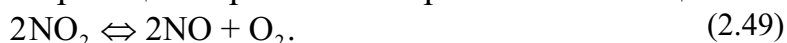


Если передача электронов от восстановителя к окислителю происходит во всем объеме раствора, то энергия химического взаимодействия рассеивается в окружающую среду в виде тепла ( $\Delta H < 0$ ).

В зависимости от того, находятся ли атомы, выполняющие в реакции функцию окислителя (акцептора электронов) и восстановителя (донора электронов) в одном или в различных веществах, все окислительно-восстановительные процессы можно разделить на три типа: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования.

В межмолекулярных (межатомных) реакциях окислительные функции выполняют одни вещества, а восстановительные – другие. Например, в реакции  $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{S} + 2\text{HCl}$  электроны от восстановителя – иона  $\text{S}^{2-}$  – переходят к окислителю – молекуле  $\text{Cl}_2$ .

В реакциях внутримолекулярного окисления-восстановления одна часть молекулы – окислитель, другая – восстановитель. Простейшими примерами могут служить реакции термического разложения вещества:



Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) протекают с одновременным уменьшением и увеличением степени окисления атомов одного и того же элемента. Они характерны для соединений или простых веществ, состоящих из промежуточных степеней окисления данного элемента:



## 2.6. Контрольные вопросы к главе 2

1. Перечислите основные термодинамические потенциалы и укажите их физический смысл.
2. Запишите условие равновесия химической реакции  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$ .
3. Перечислите виды твердых растворов и их отличительные особенности.
4. Поясните физическую причину появления осмотического давления в растворах.
5. Перечислите базовые положения теории Дебая–Хюккеля.
6. Перечислите типы окислительно-восстановительных реакций.

### 3. НЕРАВНОВЕСНЫЕ И РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

#### 3.1. Основные понятия. Законы Фарадея

Взаимное превращение электрической и химической форм энергии происходит в электрохимических системах, состоящих из следующих частей (рис. 3.1): 1) проводники второго рода (I) – вещества, обладающие ионной проводимостью – электролиты; 2) проводники первого рода (II, III) – вещества, обладающие электронной проводимостью, находящиеся в контакте с электролитом. На границе раздела двух фаз (I–II) и (I–III) происходит перенос электрического заряда, т. е. протекает электрохимическая реакция. Такая система, а также входящий в нее проводник первого рода, называется электродом. Проводники (IV) обеспечивают прохождение тока между электродами.

По направлению взаимного превращения электрической и химической форм энергии различают две группы электрохимических систем. При электролизе за счет внешней электрической энергии в системе возникают химические превращения (рис. 3.1, а). На границе I–II электрод отдает электрон, полученный от внешнего источника тока, участникам реакции (идет процесс восстановления), например катионов  $K^{z+} + ze^- \rightarrow K$ . На границе I–III в результате реакции окисления, например анионов  $A^{z-} \rightarrow A + ze^-$ , электроны освобождаются и поступают во внешнюю цепь IV.

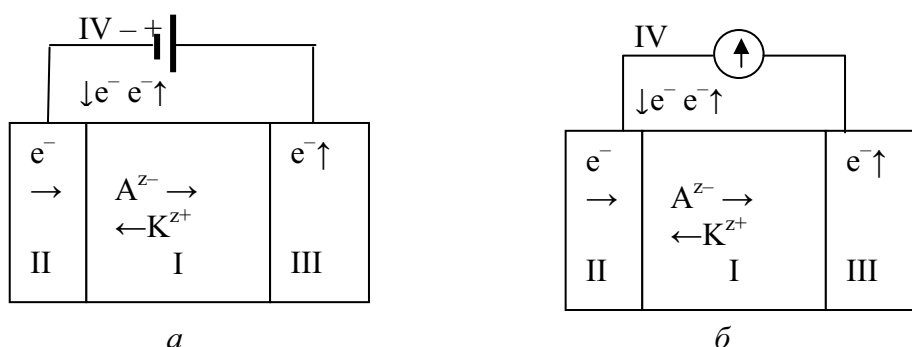


Рис. 3.1. Электрохимические системы:  
а) электролизер; б) гальванический элемент

В химическом источнике электрического тока (гальваническом элементе) энергия химического процесса переходит в электрическую (рис. 3.1, б). На границе I–III идет процесс окисления, например, анионов  $A^{z-}$ , в результате которого высвобождаются электроны. Эти электроны поступают через внешнюю цепь к границе I–II, на которой происходит реакция восстановления катионов  $K^{z+}$ . Таким образом, в обоих случаях обеспечивается протекание электрического тока в цепи.

В электрохимии реакции восстановления принято называть катодными, а реакции окисления – анодными. В соответствии с характером реакций, протекающих на электродах, их называют катодом или анодом. При протекании постоянного электрического тока через электрохимические системы на электродах идут электрохимические реакции, причем соотношение между количеством электричества и массами прореагировавших веществ устанавливается законами Фарадея.

*1-й закон Фарадея:* Масса  $m$  вещества, претерпевшего химическое превращение под действием электрического тока, пропорциональна количеству протекшего электричества  $q$ :

$$m = k_z q, \quad (3.1)$$

где  $k_z$  – электрохимический эквивалент – масса прореагировавшего вещества при протекании единицы количества электричества, г/Кл.

*2-й закон Фарадея:* При прохождении через различные электролиты одного того же количества электричества массы различных веществ, участвующих в электродных реакциях, пропорциональны их молярным массам эквивалентов ( $M_{эkv}$ ). Из второго закона следует, что для электрохимического превращения 1 моль-эквивалента любого вещества требуется одинаковое количество электричества  $F$ , называемое постоянной Фарадея. Оно составляет 96 485 Кл/моль-эквив, или 26,8 А·ч/моль-эквив.

Уравнение, объединяющее оба закона Фарадея:

$$m = MIt / (zF), \quad (3.2)$$

где  $M$  – молярная масса вещества;  $I$  – сила тока;  $t$  – время процесса;  $z$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Законы Фарадея являются общими и точными законами электрохимии. Однако в электрохимических процессах часто наблюдаются отклонения от этих законов: масса действительно полученного продукта не соответствует теоретической. Эти отклонения возникают за счет протекания побочных электрохимических процессов, химических реакций, в которые вступает продукт, и других каналов потерь. Эффективность электрохимического процесса оценивается выходом по току – отношением массы полученного продукта к теоретическому значению.

### 3.2. Движение ионов в электрическом поле. Числа переноса

В растворе электролита сольватированные ионы находятся в беспорядочном тепловом движении. При наложении электрического поля возникает упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам – перенос. Ионы движутся под действием силы, сообщаемой им ускорение, однако, одновременно с возрастанием скорости их движения возрастает сопротивление среды. Поэтому через малый промежуток времени скорость движения ионов становится постоянной.

Для ионов  $i$ -го вида скорость движения в электрическом поле определяется силой, действующей на ион, которая равна произведению заряда иона на градиент потенциала поля, и фактором  $K$ , характеризующим сопротивление среды, зависящим от температуры, природы иона и растворителя:

$$v_i = \frac{ez_i U}{Kl}, \quad (3.3)$$

где  $e$  – элементарный заряд;  $z_i$  – количество элементарных зарядов, которое несет один ион;  $U$  – разность потенциалов между электродами;  $l$  – расстояние между электродами.

Сравнение скоростей движения различных видов ионов производится при градиенте потенциала равном 1 В/м. В этих условиях скорость движения ионов называют абсолютной скоростью, или электрической подвижностью ионов (ее размерность  $\text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ):

$$u_i = ez_i / K. \quad (3.4)$$

Каждый вид ионов переносит определенное количество электричества, зависящее от заряда и концентрации ионов, а также скорости их движения в электрическом поле. Для оценки доли участия данного вида ионов в переносе электричества введено понятие о числе переноса. Число переноса ионов  $i$ -го вида – это отношение количества электричества  $q_i$ , перенесенного ионами данного вида к общему количеству электричества, перенесенному всеми ионами, находящимися в растворе:

$$t_i = q_i / q. \quad (3.5)$$

В соответствии с этим определением, сумма чисел переноса всех видов ионов в растворе равна единице.

Для бинарного электролита КА, диссоциирующего на два вида ионов  $K^{z^+}$  и  $A^{z^-}$ , количество электричества, перенесенное катионами и анионами равно:

$$q_+ = ez_+ C_+ u_+; \quad q_- = ez_- C_- u_-, \quad (3.6)$$

где  $ez_+$  и  $ez_-$  – заряды катиона и аниона;  $C_+$  и  $C_-$  – концентрация;  $u_+$  и  $u_-$  – электрические подвижности ионов.

Тогда числа переноса катионов и анионов, в силу электронейтральности раствора электролита, в целом будут равны:

$$t_+ = u_+ / (u_+ + u_-), \quad t_- = u_- / (u_+ + u_-). \quad (3.7)$$

В водном растворе электролита происходит гидратация ионов – образование достаточно прочных соединений ионов с молекулами воды. Размеры этих образований определяются размерами ионов и степенью их гидратации. При наложении на раствор электрического поля ионы мигрируют вместе со своими гидратными оболочками. Если уподобить движение гидратированного иона движению шарика в вязкой среде, то его электрическую подвижность  $u_i$  можно качественно оценить формулой Стокса:

$$u_i = \frac{F}{6\pi\eta r_i}, \quad (3.8)$$

где  $F$  – сила, действующая на ион;  $\eta$  – вязкость среды;  $r_i$  – эффективный радиус частицы.

В соответствии с (3.8) ионы с высокой степенью гидратации обладают меньшей электрической подвижностью, чем слабо гидратированные ионы.

Из выражения (3.7) видно, что число переноса данного вида ионов зависит от электрической подвижности обоих видов ионов, т. е. оно различно для разных электролитов. На степень гидратации ионов, величины их электрической подвижности и числа переноса оказывают влияние концентрация раствора и температура. Для большинства электролитов с ростом концентрации примерно до 0,1 моль/л числа переноса ионов меняются незначительно. При более высоких концентрациях это изменение заметнее. Повышение температуры сопровождается дегидратацией ионов, причем размеры гидратных оболочек сильно гидратированных ионов уменьшаются быстрее, чем слабогидратированных. Таким образом, величины чисел переноса катионов и анионов сближаются и стремятся к 0,5.

При протекании электрического тока через электрохимическую систему происходит изменение содержания электролита в растворе около электродов. Это связано с движением ионов в электрическом поле и их участием в электродных процессах. Около каждого электрода можно выделить некоторый объем раствора (катодное и анодное пространство) и определить содержание электролита в нем путем составления электродного баланса. При этом для каждого конкретного электролита следует учитывать участие ионов в электродных реакциях. И здесь можно выделить два случая: 1) ионы, переносящие электричество участвуют в электродных реакциях, что приводит к разложению электролита; 2) из ионов, переносящих электричество, только один вид принимает участие

в анодной и катодной реакциях, что не сопровождается разложением электролита.

### 3.3. Электрическая проводимость электролитов.

#### Удельная электрическая проводимость

Мерой способности вещества проводить электрический ток является электрическая проводимость  $L$  – величина обратная электрическому сопротивлению  $R$ . Так как

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (3.9)$$

то

$$L = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \delta \frac{S}{l}, \quad (3.10)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление, Ом · м;  $S$  – поперечное сечение, м<sup>2</sup>;  $l$  – длина проводника, м;  $\delta$  – удельная электрическая проводимость, Ом/м.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита – это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м<sup>2</sup> и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита определяется количеством ионов, переносящих электричество, и скоростью их миграции. Допустим, что между электродами, расположенными друг от друга на расстоянии  $l$ , к которым приложена разность потенциалов  $U$ , находится раствор электролита, содержащий несколько видов ионов. Для ионов  $i$ -го вида:  $C_i$  – концентрация;  $z_i$  – зарядность;  $v_i$  – скорость движения в электрическом поле. Через поперечное сечение  $S$  раствора, находящегося между электродами, за 1 с мигрирует  $c_i v_i S$  ионов, которые переносят  $z_i F C_i v_i S$  электричества. Все виды ионов в растворе переносят  $\sum z_i F C_i v_i S$  кулон электричества. Учитывая, что количество электричества, проходящее через проводник за 1 с, соответствует силе тока, получаем:

$$I = \sum z_i F C_i v_i S. \quad (3.11)$$

Сочетание уравнений (3.3), (3.4) и (3.11) дает:

$$I = FS \frac{U}{l} \sum z_i C_i u_i. \quad (3.12)$$

В соответствии с законом Ома

$$U = IR = \frac{I \cdot l}{\delta S}. \quad (3.13)$$

Из уравнений (3.12) и (3.13) для удельной электрической проводимости получаем:

$$\delta = F \sum z_i C_i u_i. \quad (3.14)$$

Для раствора бинарного электролита при концентрации  $C$  (моль/л),  $z_+ = z_- = z$  и степени диссоциации  $\alpha$  имеем:

$$\delta = 10^3 \alpha z F C (u_+ + u_-). \quad (3.15)$$

Зависимость удельной электрической проводимости растворов некоторых электролитов от концентрации представлена на рис. 3.2.

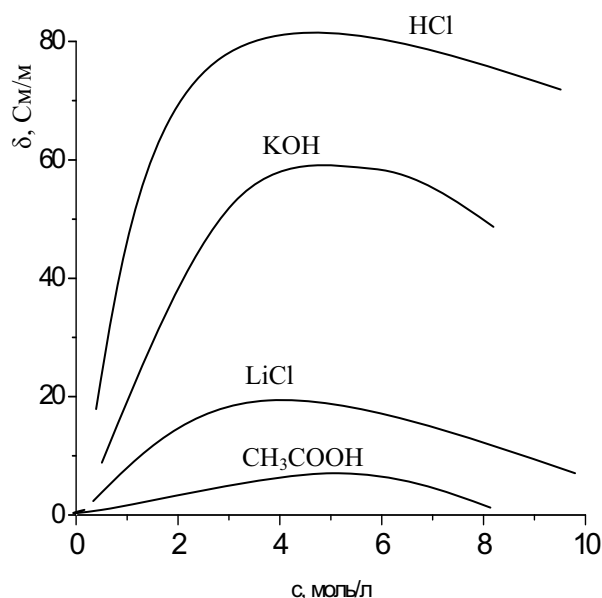


Рис. 3.2. Зависимость удельной электрической проводимости растворов некоторых электролитов от концентрации

В разбавленных растворах сильных и слабых электролитов рост электрической проводимости с ростом концентрации обусловлен увеличением числа ионов, переносящих электричество. В области концентрированных растворов повышение концентрации сопровождается увеличением вязкости раствора, что снижает скорость движения ионов и электрическую проводимость. Кроме того, у слабых электролитов в концентрированных растворах заметно снижается степень диссоциации и, следовательно, число ионов, переносящих электричество.

### 3.4. Молярная электрическая проводимость

Молярная электрическая проводимость раствора – мера электрической проводимости всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моль электролита при данной концентрации. Она численно равна электрической проводимости объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, с межэлектродным расстоянием 1 м, причем каждый электрод имеет такую площадь, чтобы в этом объеме содержался 1 моль растворенного вещества. Между молярной и удельной электрической проводимостями имеется соотношение:



$$\lambda = \delta / C, \quad (3.16)$$

где  $\lambda$  – молярная электрическая проводимость, См·м<sup>2</sup>/моль;  $\delta$  – удельная электрическая проводимость, См/м;  $V$  – разведение раствора, м<sup>3</sup>/моль;  $C$  – концентрация раствора, моль/м<sup>3</sup>.

Если концентрация раствора выражена в моль/л, то уравнение (3.16) записывается в виде:

$$\lambda = \frac{10^3 \delta}{C}. \quad (3.17)$$

Из уравнений (3.15) и (3.17) следует:

$$\lambda = \alpha z F (u_+ + u_-). \quad (3.18)$$

С увеличением разведения молярная электрическая проводимость возрастает и в области больших разведений стремится к предельному значению  $\lambda^\infty$ . Эта величина отвечает электрической проводимости бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами. В соответствии с (3.18), молярная электрическая проводимость бесконечно разбавленного раствора будет выражаться:

$$\lambda^\infty = z F (u_+^\infty + u_-^\infty) \quad (3.19)$$

Величина молярной электрической проводимости бесконечно разбавленного раствора электролита представляет собой сумму двух независимых слагаемых, каждое из которых соответствует определенному виду ионов. Это соотношение называется законом независимого движения ионов. Предельная молярная электрическая проводимость является специфической величиной для данного вида ионов и зависит только от природы растворителя и температуры. Из уравнений (3.18) и (3.19) следует:

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha \frac{u_+ + u_-}{u_+^\infty + u_-^\infty} = \alpha f_\lambda, \quad (3.20)$$

где  $f_\lambda$  – коэффициент электрической проводимости.

Электрические подвижности ионов в разбавленных растворах слабых электролитов и в бесконечно разбавленных близки между собой ( $f_\lambda = 1$ ), поэтому для них

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = \alpha. \quad (3.21)$$

Рост молярной электрической проводимости с увеличением разведения (рис. 3.3) может быть объяснен на основе представлений классической теории электролитической диссоциации, согласно которой, с увеличением разведения степень диссоциации возрастает и в пределе стремится к 1. Для сильных электролитов, диссоциирующих полностью,

$$\frac{\lambda}{\lambda^\infty} = f_\lambda. \quad (3.22)$$

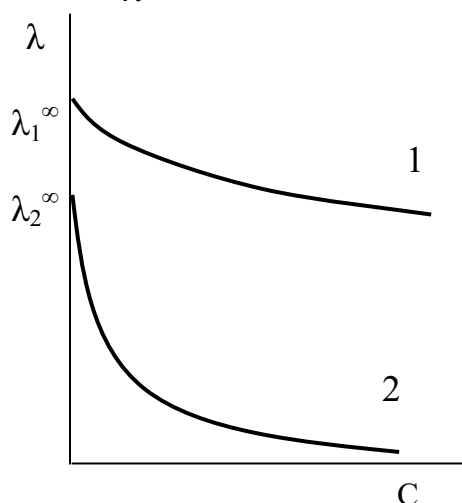


Рис. 3.3. Зависимость молярной электрической проводимости растворов сильных (1) и слабых (2) электролитов

Изменение молярной электрической проводимости от концентрации для сильных электролитов должно быть объяснено с других позиций.

У. Дебаем и Л. Онзагером была предложена теория электрической проводимости растворов, представляющая собой развитие основных положений электростатической теории растворов. По теории Дебая–Онзагера, снижение молярной электрической проводимости, при переходе от бесконечно разбавленного раствора к растворам конечных концентраций, связано с уменьшением скорости движения ионов. Это объясняется появлением эффектов торможения движения ионов, возникающих за счет сил электростатического взаимодействия между ионом и его ионной атмосферой.

Эффект электрофоретического торможения. При наложении на раствор электрического поля ион, рассматриваемый как центральный, и его ионная атмосфера, обладающие противоположными знаками, движутся в противоположных направлениях. Поскольку ионы гидратированы, то движение центрального иона происходит не в неподвижной среде, а в среде, движущейся ему навстречу. Поэтому движущийся ион находится под влиянием дополнительной тормозящей силы (силы электрофоретического торможения), что приводит к снижению его скорости.

Эффект релаксационного торможения. Согласно электростатической теории растворов сильных электролитов, ионная атмосфера обладает центральной симметрией. При движении иона в электрическом поле симметрия ионной атмосферы нарушается. Это связано с тем, что перемещение иона сопровождается разрушением ионной атмосферы в од-

ном положении иона и формированием ее в новом положении. Этот процесс происходит с конечной скоростью в течение некоторого времени, которое называется временем релаксации. Вследствие этого, ионная атмосфера теряет центральную симметрию и позади движущегося иона всегда будет избыток заряда противоположного знака. Возникающие при этом силы электростатического притяжения будут тормозить движение иона. Таким образом, сила, действующая на ионы и определяющая скорость их движения в электрическом поле, а следовательно, электрическую проводимость в растворе будет:

$$F = F_0 - (F_s + F_p), \quad (3.23)$$

где  $F$  – сила поля;  $F_s$ ,  $F_p$  – силы электрофоретического и релаксационного торможения.

Молярная электрическая проводимость, в соответствии с (3.23), при данной концентрации всегда меньше электрической проводимости бесконечно разбавленного раствора, в котором отсутствуют силы межионного взаимодействия:

$$\lambda_c = \lambda^\infty - (\Delta\lambda_s + \Delta\lambda_p), \quad (3.24)$$

где  $\Delta\lambda_s$  и  $\Delta\lambda_p$  – уменьшение электрической проводимости за счет эффектов электрофоретического и релаксационного торможения.

Силы релаксационного и электрофоретического торможения определяются ионной силой раствора, природой растворителя и температурой. Для одного и того же электролита, при прочих равных условиях, эти силы возрастают с увеличением концентрации раствора.

### 3.5. Электрическая проводимость твердых и расплавленных электролитов

Кристаллическая решетка солей, оксидов, гидроксидов, находящихся в твердой фазе состоит из ионов. Ионы совершают тепловые движения в окрестности определенных точек решетки, называемых узлами. Однако, в строении реальных кристаллов имеются дефекты, заключающиеся в том, что часть ионов расположена не в узлах решетки. Различают два вида дефектов кристаллической решетки: 1) дефект, заключающийся в наличии иона между узлами решетки и незанятого места в решетке на некотором расстоянии от этого иона – дефект Френеля; 2) дефект, заключающийся в наличии незанятого места в решетке, ион из которого перешел на поверхность кристалла – дефект Шоттки. При наложении электрического поля эти дефекты могут перемещаться по кристаллу, чем и объясняется электрическая проводимость твердых кристаллов некоторых веществ: гидридов, солей.

Встречаются вещества, кристаллы которых дефектны главным образом относительно ионов одного вида. Перенос электричества в таких

проводниках осуществляется практически только ионами этого вида. Такая проводимость кристаллов называется униполярной. Например, в кристаллах AgI электричество переносится катионами, а в кристаллах BaCl<sub>2</sub> – анионами.

При повышении температуры степень дефектности кристаллов увеличивается и возрастает их электрическая проводимость. При плавлении ионных кристаллов количество неупорядоченных ионов возрастает по сравнению с твердым состоянием. Поэтому многие ионные расплавы имеют высокую электрическую проводимость, увеличивающуюся при дальнейшем увеличении температуры:

$$\lg \delta = A - B/T, \quad (3.25)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные величины.

Для расплавленных сред, обладающих ионной проводимостью, справедливы законы Фарадея (учение о числах переноса и электрической проводимости). Электролиз расплавов солей имеет важное практическое применение в металлургии алюминия, магния, титана и других щелочных металлов.

### 3.6. Равновесные электродные процессы

#### 3.6.1. Общие понятия

Ранее мы ввели понятие электрода как электрохимической системы, состоящей из веществ, обладающих различными видами проводимости и находящихся в контакте друг с другом, т. е. электрод – это система, состоящая из металла, погруженного в раствор электролита (система из двух токопроводящих тел: проводников 1 и 2 рода). В этих гетерогенных системах, в зависимости от природы металла и электролита, возможен переход ионов металла в раствор или ионов металла из раствора на поверхность металла. Эти процессы определяются отношением энтальпии отрыва иона от кристаллической решетки металла ( $\Delta H_{\text{peu}}$ ) и энтальпии сольватации этого иона ( $\Delta H_{\text{solv}}$ ).

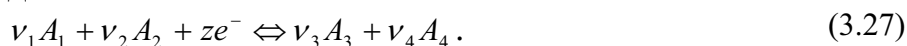
В результате на фазовой границе металл–электролит устанавливается равновесие:



Если концентрация ионов металла в растворе меньше равновесной, то при погружении металла в раствор равновесие смещается вправо, что приводит к появлению отрицательного заряда на металле по отношению к раствору. Если малоактивный металл погружен в раствор соли с концентрацией больше равновесной, то происходит переход ионов из раствора на металл и он заряжается положительно. При переходе заряженных частиц через границу раздела двух фаз, например раствор электролит–металл,

возникает электрохимическая реакция. В результате этого металл и раствор приобретают электрический заряд и на границе раздела создается двойной электрический слой, которому соответствует скачок потенциала.

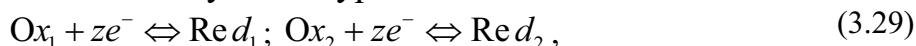
Электродные потенциалопределяющие процессы представляют собой окислительно-восстановительные реакции, которые можно записать в следующем виде:



Если в электродном процессе участвует только одно вещество в окисленной (Ox) и восстановленной (Red) формах, то запись реакции упрощается:



Различают обратимые и необратимые электроды. При перемене направления электрического тока на обратимых электродах возникают реакции, противоположные по направлению, на необратимых протекают реакции не обратные друг другу. Примером обратимого электрода служит медь в растворе, содержащем  $Cu^{2+}$ . При прохождении тока в противоположных направлениях идут реакции  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$  и  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ . К необратимым электродам относится, например, медь в растворе кислоты. Перемена направления тока приводит к реакциям  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  и  $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ . Из обратимых электродов могут быть составлены обратимые электрохимические цепи (пары, гальванические элементы). Если электродам соответствуют полуреакции:



то общая реакция в электрохимической цепи будет



Примером обратимой цепи служит элемент Даниэля–Якоби, в котором протекает реакция



В электрохимической записи эта реакция запишется следующим образом:



Электрохимической характеристикой электрода является потенциал, а электрохимической цепи – электродвижущая сила (ЭДС), равная алгебраической сумме скачков потенциала, возникающих на границах раздела фаз, входящих в состав цепи.

Обратимые электроды и электрохимические цепи могут быть рассмотрены в термодинамическом обратимом (равновесном) состоянии. Условием, определяющим термодинамическую обратимость электрохимических систем, является отсутствие электрического тока, или протекание через них бесконечно малого тока. Если же через систему про-

ходит измеримый ток, то она перестает быть термодинамически обратимой и описывается законами электрохимической кинетики.

### 3.6.2. ЭДС электрохимической системы. Электродный потенциал

Электрохимическая цепь представляет собой систему, состоящую из различных фаз (рис. 3.4), через границы раздела которых переходят заряженные частицы, что вызвано стремлением системы к термодинамическому равновесию. При этом на границах раздела фаз возникают скачки потенциала. ЭДС электрохимической цепи определяется как суммарный результат всех процессов, проходящих на границах раздела фаз.

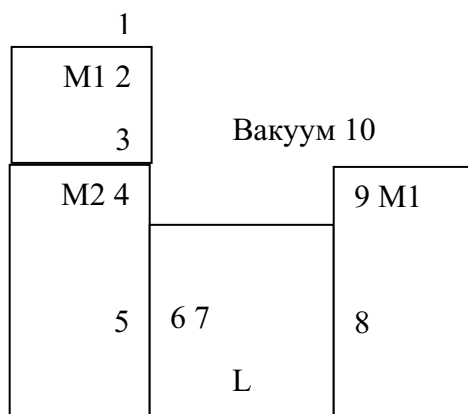


Рис. 3.4. Схема правильно разомкнутой электрохимической цепи

Состояние заряженной частицы в фазе определяется электрохимическим потенциалом  $\mu_{\text{э}}$ , который представляет собой сумму ее химического потенциала и электрической энергии:

$$\mu_{\text{э}} = \mu + zFE_{\text{вн}}, \quad (3.33)$$

где  $E_{\text{вн}}$  – внутренний потенциал, отвечающий работе переноса элементарного отрицательного заряда из бесконечности в вакууме в глубь фазы.

Переход незаряженных частиц из одной фазы (1) в другую (2) обусловлен неравенством химических потенциалов частиц в этих фазах. При этом работа переноса 1 моль соответствует разности химических потенциалов  $\mu_1$  и  $\mu_2$ . Если через границу раздела фаз переносятся заряженные частицы, то кроме работы на преодоление сил химического взаимодействия необходимо произвести дополнительную работу против электрических сил. Мерой работы будет служить разность электрохимических потенциалов:

$$\mu_{\text{э}1} - \mu_{\text{э}2} = \mu_1 - \mu_2 + (zFE_{\text{вн}1} - zFE_{\text{вн}2}). \quad (3.34)$$

В равновесных условиях

$$\mu_{\text{э}1} = \mu_{\text{э}2} = \mu_1 + zFE_{\text{вн}1} = \mu_2 + zFE_{\text{вн}2}. \quad (3.35)$$

Переход заряженных частиц через границу раздела фаз сопровождается нарушением баланса электрических зарядов в каждой фазе и приводит к возникновению двойного слоя, которому соответствует скачок (разность) потенциала. Рассмотрим границы раздела фаз и возникающие на них скачки потенциала в электрохимической системе, которая представляет собой правильно разомкнутую цепь, т. е. цепь, на обоих концах которой находится одинаковый металл. В такой цепи следует учесть скачки потенциалов на границах раздела вакуум – металл  $M1$  (точки 1–2); металл  $M1$  – металл  $M2$  (точки 3–4); металл  $M2$  – раствор  $L$  (точки 5–6); раствор  $L$  – металл  $M1$  (точки 7–8); металл  $M1$  – вакуум (точки 9–10). Потенциал  $E_{BM}$ , равный работе переноса элементарного положительного заряда из глубины фазы в точку в вакууме в непосредственной близости от поверхности, называется поверхностным потенциалом. В рассматриваемой цепи поверхностные потенциалы возникают между точками 1–2 и 9–10. Разность внутренних потенциалов соседних фаз называется гальвани-потенциалом. В цепи, представленной на рис. 3.4, гальвани-потенциалы возникают между точками 3–4, 5–6, 7–8. ЭДС этой цепи представляет сумму скачков потенциала:

$$E = E_{BM1} + E_{M1M2} + E_{M2L} + E_{LM1} + E_{M1B}. \quad (3.36)$$

Поскольку  $E_{BM1} = -E_{M1B}$ , то

$$E = E_{M1M2} + E_{M2L} + E_{LM1} = E_{M1M2} + E_{LM1} - E_{LM2}. \quad (3.37)$$

Абсолютное значение разности потенциалов на границе двух фаз разной природы металл–электролит измерить нельзя, однако можно измерить разность потенциалов двух различных электродов. Значения электродных потенциалов определяются относительно некоторого электрода, потенциал которого условно принят за нулевой. Таким эталонным электродом выбран водородный электрод в стандартных условиях. Значения электродных потенциалов при этом выражаются в условной водородной шкале. ЭДС правильно разомкнутой цепи  $M | Pt, H_2 | L | M$  соответствует электродному потенциалу системы  $L | M$ , для которого примем обозначение  $E_{LM}$ :

$$E_{LM} = E = E_{MPt, H_2} + E_{LM} - E_{LPt, H_2}. \quad (3.38)$$

Пользуясь уравнением (3.38), можно рассчитать потенциалы электродов  $E_{LM1}$  и  $E_{LM2}$  цепи, представленной на рис. 3.4:

$$E = E_{LM1} - E_{LM2} = E_+ - E_-. \quad (3.39)$$

Таким образом, ЭДС электрохимической цепи соответствует разности потенциалов правого (положительного) и левого (отрицательного) электродов.

Водородный электрод устроен следующим образом: платиновый электрод, покрытый мелкодисперсной платиной (платиновой чернью), погруженный в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода

1 моль·л<sup>-1</sup>, обдувается струей газообразного водорода под давлением 100 кПа; и при T = 298 К.

Платиновая чернь адсорбирует водород, который электрохимически взаимодействует с Н<sup>+</sup> по уравнению



Схема гальванического элемента, в котором один электрод водородный, запишется следующим образом: (-)Pt, H<sub>2</sub>|2H<sup>+</sup> ||Mz<sup>+</sup>|M(+).

В этом элементе протекает окислительно-восстановительная реакция:



Изменение энергии Гиббса в этой реакции:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{a_M a_{\text{H}^+}^z}{a_{\text{M}^{z+}} a_{\text{H}_2}^{z/2}} \quad (3.42)$$

Учитывая, что для стандартного водородного электрода активности ионов Н<sup>+</sup> и газа Н<sub>2</sub> равны 1, а ΔG = -zFE, после преобразования получим уравнение Нернста для электродного процесса:

$$E_{\text{M}^{z+}/\text{M}} = E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{M}^{z+}}}{\alpha_M}, \quad 3.43$$

где  $E_{\text{M}^{z+}/\text{M}}$  – ЭДС реакции; z – число электронов, участвующих в электронной реакции; F – число Фарадея.

Уравнение (3.43), выражающее зависимость электродного потенциала от концентрации (активности) ионов и температуры, называется уравнением Нернста для отдельного электрода.

Отметив, что  $\alpha_{\text{M}^{z+}}$  – активность окисленной формы реагента (оф),  $\alpha_M$  – активность его восстановленной формы (вф), уравнение Нернста можно записать в следующем виде:

$$E_{\text{оф}/\text{вф}} = E_{\text{оф}/\text{вф}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\alpha_{\text{оф}}}{\alpha_{\text{вф}}} \quad (3.44)$$

Перейдя от натуральных логарифмов к десятичным и подставив численные значения F, R и T = 298 К, получим удобную для расчетов форму уравнения Нернста:

$$E_{\text{оф}/\text{вф}} = E_{\text{оф}/\text{вф}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{\alpha_{\text{оф}}}{\alpha_{\text{вф}}} \quad (3.45)$$

Активность твердого вещества ( $\alpha_{\text{мс}}$ ) принимается равной единице, поэтому, в случае рассматриваемого нами металлического электрода ( $\alpha_M$ ), уравнение Нернста упрощается:

$$E_{\text{оф}/\text{вф}} = E_{\text{оф}/\text{вф}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \alpha_{\text{оф}} \quad (3.46)$$



Потенциал электрода, как видно из этого уравнения, зависит от активности ионов  $\alpha_{M^{z+}} = \alpha_{оф}$ , которые являются потенциалопределяющими. Разность потенциалов стандартного водородного электрода и какого-нибудь другого электрода, измеренная при стандартных условиях, называется стандартным электродным потенциалом и обозначается  $E^0$ .

Следует подчеркнуть, что уравнение Нернста отдельного электрода условились писать для процесса восстановления независимо от того, в какую сторону сдвинуто равновесие, т. е. под знаком логарифма в уравнении Нернста в числителе стоит окисленная форма реагента, в знаменателе – восстановленная. В дробном индексе при  $E$  и  $E^0$  над чертой ставится окисленная форма полуэлемента, под чертой – восстановленная. Активности твердых веществ в уравнение Нернста не входят. Значения некоторых стандартных окислительно-восстановительных потенциалов гальванических элементов, расположенных в порядке их возрастания, представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

*Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы*

Окислительная форма	Восстановительная форма	$E^0, B$
$Li^+$	Li	-3,02
$Na^+$	Na	-2,71
$Mn^{2+}$	Mn	-1,05
$Zn^{2+}$	Zn	-0,76
$Cr^{3+}$	Cr	-0,74
$Fe^{2+}$	Fe	-0,44
$Cd^{2+}$	Cd	-0,40
$Ti^{3+}$	$Ti^{2+}$	-0,37
$Co^{2+}$	Co	-0,29
$Ni^{2+}$	Ni	-0,23
$Sn^{2+}$	Sn	-0,14
$Pb^{2+}$	Pb	-0,13
$H_2$	$H_2$	0,00
$Ti^{4+}$	$Ti^{3+}$	+0,04
$Sn^{4+}$	$Sn^{2+}$	+0,15
$Cu^{2+}$	Cu	+0,34
$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$	+0,77
Ag	$Ag^+$	+0,80
$O_2+4H^+$	$2H_2O$	+1,23
$Cl_2$	$2Cl^-$	+1,36
$H_2O_2+2H^+$	$2H_2O$	+1,77

Положительный окислительно-восстановительный потенциал электрода  $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$  ( $E^0 = + 0,34 \text{ В}$ ) показывает, что в стандартных условиях водород окисляется ионами меди, медный электрод по отношению к водороду является катодом, электроны по внешней цепи переходят от водорода к меди:



Отрицательный потенциал  $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$  ( $E^0 = -0,76 \text{ В}$ ) означает, что в стандартных условиях цинковый электрод является анодом, его окислительные функции по отношению к водородному электроду  $2\text{H}^+ | \text{H}_2$  отрицательные. Цинк здесь восстанавливает катионы водорода, а электроны во внешней цепи перетекают от цинка к водороду:



Суммируя эти реакции, получим



то есть электрод с более положительным значением стандартного электродного потенциала является окислителем по отношению к электроду с менее положительным значением  $E^0$ .

### 3.6.3. Классификация электродов

Из различных пар электродов (полуэлементов) можно составить множество типов химических источников тока. По типу потенциалопределяющей реакции (окислительно-восстановительного электродного процесса) электроды делят на электроды первого рода, второго рода (электроды с электрохимической реакцией) и ионоселективные (без электрохимической реакции).

*Электроды первого рода* представляют собой электроды, в уравнение Нернста которых под знаком логарифма входят активности веществ, участвующих в электродной реакции. Потенциал таких электродов меняется с изменением концентрации реагентов. К ним относятся:

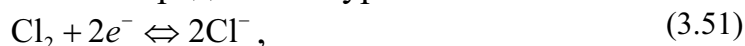
1. Электроды, состоящие из элементарного вещества, находящегося в контакте с раствором, содержащим его собственные ионы:

а) металлический электрод – металл, погруженный в раствор своей соли  $\text{M} | \text{Mz}^+$ , например, цинковый и медный электроды. Металлический электрод обратим по отношению к катиону. Его электродный потенциал:

$$E = E_{\text{Mz}^+/\text{M}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg \alpha_{\text{Mz}^+} \quad (3.50)$$

б) газовый электрод в качестве одного из компонентов электродной пары содержит газ ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  и др.), адсорбированный на химически инертном проводнике первого рода (обычно платина, покрытая плати-

новой чернью). При контакте адсорбированного газа с раствором собственных ионов устанавливается равновесие. Для хлорного и водородного электродов это равновесие можно представить уравнениями:



Соответствующие им уравнения Нернста имеют вид:

$$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{Cl}_2}}{\alpha_{\text{Cl}^-}^2}, \quad (3.53)$$

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{H}^+}}{\alpha_{\text{H}_2}^2}. \quad (3.54)$$

Очевидно, что их электродный потенциал зависит от давления и активности (концентрации) ионов в растворе.

2. Редокс-электроды состоят из электрохимически инертного проводника (платины, графита и т. д.), погруженного в раствор, в котором находятся окисленная и восстановленная формы потенциалоопределяющего вещества. Такой инертный проводник способствует передаче электронов от восстановителя к окислителю через внешнюю цепь. Примерами таких электродов могут служить редокс-электроды с ионами в различных степенях окисления:  $(\text{Pt})\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $(\text{Pt})\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ . Соответствующие им уравнения Нернста имеют вид:

$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{Sn}^{4+}}}{\alpha_{\text{Sn}^{2+}}}, \quad (3.55)$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}^2}. \quad (3.56)$$

*Электроды второго рода* представляют собой металлические электроды, покрытые слоем труднорастворимой соли того же металла. При погружении в раствор соли одноименного аниона потенциал электрода будет определяться активностью иона в растворе.

1. Хлорсеребряный электрод (ХСЭ)  $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-$  представляет собой серебряный проводник, покрытый твердым  $\text{AgCl}$ , который погружен в насыщенный раствор  $\text{KCl}$ . Серебро электрохимически взаимодействует со своим ионом:



Уравнение Нернста для этого процесса:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \alpha_{\text{Ag}^+}. \quad (3.58)$$

Но в присутствии труднорастворимого AgCl активность ионов серебра очень мала и ее трудно определить. В то же время, активность ионов  $\text{Ag}^+$  связана с легко задаваемой в данной системе активностью ионов  $\text{Cl}^-$  ионным произведением растворимости хлорида серебра  $K_{\text{AgCl}}$ :

$$\alpha_{\text{Ag}^+} \cdot \alpha_{\text{Cl}^-} = K_{\text{AgCl}}, \quad (3.59)$$

откуда

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{AgCl}}}{\alpha_{\text{Cl}^-}}, \quad (3.60)$$

подставляя это выражение в (3.58), получим:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \frac{K_{\text{AgCl}}}{\alpha_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg K_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg \alpha_{\text{Cl}^-}, \quad (3.61)$$

обозначив

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg K_{\text{AgCl}} = E_{\text{ХСЭ}}^0. \quad (3.62)$$

получим уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода:

$$E_{\text{ХСЭ}} = E_{\text{ХСЭ}}^0 - 0,059 \lg \alpha_{\text{Cl}^-}. \quad (3.63)$$

Потенциалопределяющими являются ионы хлора, а электродный процесс может быть представлен уравнением



2. Каломельный электрод (КЭ)  $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$  – это ртуть, находящаяся в контакте с пастой из смеси ртути и каломели  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , которая, в свою очередь, соприкасается с насыщенным раствором KCl.

Принцип действия каломельного электрода тот же, что и хлорсеребряного. Электродная реакция сводится к восстановлению каломели до металлической ртути:

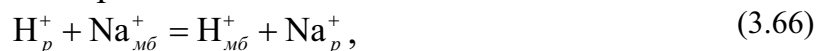


*Ионоселективные электроды (ИСЭ)*, чувствительные к катионам и анионам, представляют собой электрохимические системы, в которых потенциал определяется процессами распределения ионов между мембраной и раствором.

Мембрана разделяет два раствора (исследуемый и стандартный), содержащие ионы, способные проникнуть в мембрану и двигаться в ней. Стандартный раствор содержит только один вид мембраноактивных ионов  $\text{A}^+$ . Состав стандартного раствора неизменен. В настоящее время широко применяются ИСЭ с четко выраженной избирательностью к большому числу катионов и анионов.

Наиболее распространенными ИСЭ являются стеклянные электроды. Стекло рассматривается как твердый электролит, способный вступать в ионное взаимодействие с раствором. Стекла, содержащие

катионы Na, Li, Ca, обладают сродством к ионам  $H^+$ . Введением в состав стекла оксидов Al и B удалось создать ИСЭ для ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Tl^+$  и др. Стекланный электрод для определения концентрации  $H^+$  состоит из стекланныго тонкостенного шарика, припаянного к стекланный трубки. В шарик налит раствор HCl (внутренний раствор с  $\alpha_{H^+} = 0,1$  моль/л), в который опущен хлорсеребряный электрод. При погружении стекланныго электрода в раствор с измеряемой концентрацией  $H^+$  (внешний раствор) между мембраной и исследуемым раствором (р) происходят процессы ионного обмена:



приводящие к появлению разности потенциалов:

$$E_{см} = E_{см}^o + 0,059 \lg \alpha_{H^+} = E_{см}^o - 0,059 pH_{вн}. \quad (3.67)$$

Стекланные электроды обычно используют для определения рН.

### 3.7. Контрольные вопросы к главе 3

1. Объясните смысл второго закона Фарадея с точки зрения атомистической природы.
2. Объясните экстремальный характер зависимости удельной электрической проводимости электролитов от концентрации.

## 4. ГРАНИЦА РАЗДЕЛА ЭЛЕКТРОД–ЭЛЕКТРОЛИТ: СТРУКТУРА И КИНЕТИКА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА

### 4.1. Двойной слой на границе раздела электрод–электролит

#### 4.1.1 Структура, заряд и емкостные характеристики

Когда металл частично погружен в электролит, на границе раздела фаз, т. е. на границе раздела электрод–электролит возникает разность потенциалов. При этом на поверхности каждой из фаз возникают электрические заряды, равные по величине, но противоположные по знаку. Образуется так называемый двойной электрический слой. Есть несколько причин образования скачка потенциала на границе раздела двух фаз. Наиболее общая причина – перенос заряда через границу раздела. В ходе этого процесса разделение зарядов происходит потому, что электроны переносятся через эту границу. Другая причина – образования скачка потенциалов – наличие поверхностно-активных групп в ионизируемой фазе (твердом теле, жидкости, или газе) и ориентация постоянных или индуцированных диполей. Двойной слой на границе раздела характеризуется электрическими, композиционными и структурными свойствами. Электрические и композиционные характеристики связаны с избыточной плотностью заряда на границе каждой фазы, а структурные характеристики связаны с распределением образующих слой элементов (ионов, электронов, диполей и нейтральных молекул) в этих фазах, включая область границы.

Таким образом, в формировании ионной обкладки двойного электрического слоя принимают участие как электростатические силы, под влиянием которых противоионы подходят к поверхности электрода, так и силы теплового (молекулярного) движения, в результате действия которых слой приобретает размытое, диффузное строение. Кроме того, в создании двойного электрического слоя свою роль играет эффект специфической адсорбции поверхностно-активных ионов и молекул, которые могут содержаться в электролите. Теория двойного электрического слоя сложилась на основе работ Г. Гельмгольца, О. Штерна, А. Фрумкина и др.

Для понимания и анализа электрических, композиционных и структурных аспектов, связанных с электрохимическими реакциями, происходящими в топливных элементах, кратко рассмотрим эволюцию теоретических представлений о структуре двойного слоя.

Модель плоско-параллельного конденсатора Гельмгольца была первой попыткой описания структуры двойного слоя на границе раздела электрод–электролит. Согласно этой модели, двойной слой – это аналог электрического конденсатора, когда два слоя зарядов противоположных знаков находятся друг от друга на фиксированном расстоянии (рис. 4.1).

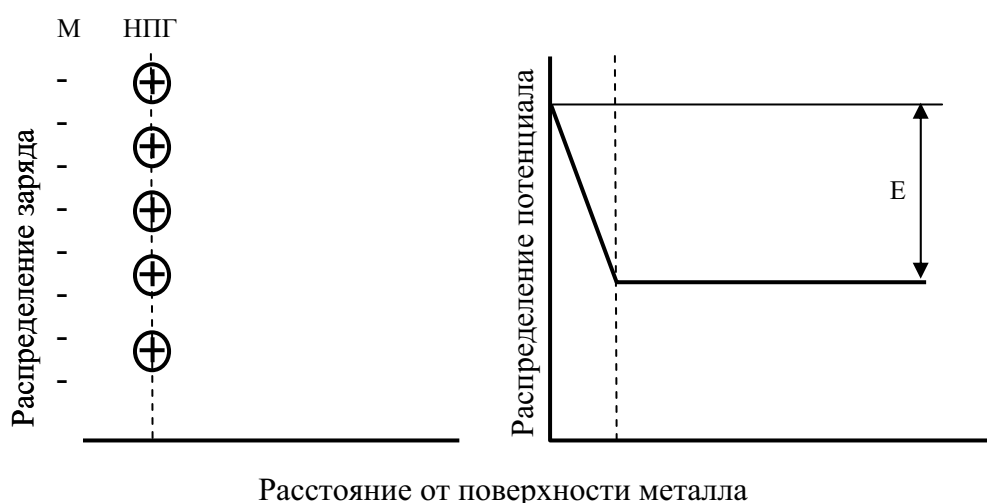


Рис. 4.1. Распределение заряда (слева) и распределение потенциала (справа) в двойном электрическом слое согласно модели Гельмгольца

Слой зарядов отрицательного знака (электронов) расположен на поверхности металла (М), второй слой – в электролите.

То есть на границе металла (М) формируется избыточный заряд электронов, а на границе электролита – избыточный заряд ионов. Распределение потенциала вдоль слоя будет линейным, а удельную емкость двойного слоя  $C$  можно найти по формуле плоского конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon}{4\pi d}, \quad (4.1)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная среды между обкладками, а  $d$  – расстояние между ними. Положив  $\varepsilon = 6$ , а  $d = 0,3$  нм, можем оценить значение  $C$  на уровне  $18$  мкФ/см<sup>2</sup>. Для модели Гельмгольца дифференциальная и интегральная емкости эквивалентны и имеют постоянное значение, независимое от плотности зарядов на поверхностях раздела (на электроде и на электролите). Однако экспериментально было показано, что емкость двойного слоя зависит от разности потенциалов, поэтому

модель Гельмгольца дает лишь упрощенное описание структуры двойного слоя.

Согласно модели диффузионного слоя Гуи–Чепмена, ионы в двойном электрическом слое находятся не только в электрическом, но и в тепловом поле. Это позволяет применить статистику Максвелла–Больцмана для описания распределения зарядов как функции расстояния от поверхности металла аналогично тому, как находится распределение отрицательно заряженных ионов, окружающих положительный ион (рис. 4.2). Анализ в обоих случаях одинаков, за исключением того, что в случае распределения ионов имеет место сферическая симметрия, тогда как случай электрод–электролит является плоско-симметричным. Согласно модели Гуи–Чепмена, диффузионный заряд для 1,1-электролита определяется формулой:

$$q_D = \left( \frac{2kTn_0\varepsilon}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{e_0E}{2kT}. \quad (4.2)$$

А дифференциальная емкость –  $C_D$  формулой:

$$C_D = \left( \frac{n_0\varepsilon e_0^2}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cosh \frac{e_0E}{2kT}, \quad (4.3)$$

где  $n_0$  – число ионов положительного и отрицательного знака в единице объема электролита, а  $E$  – разность потенциалов между поверхностью металла и толщиной электролита.

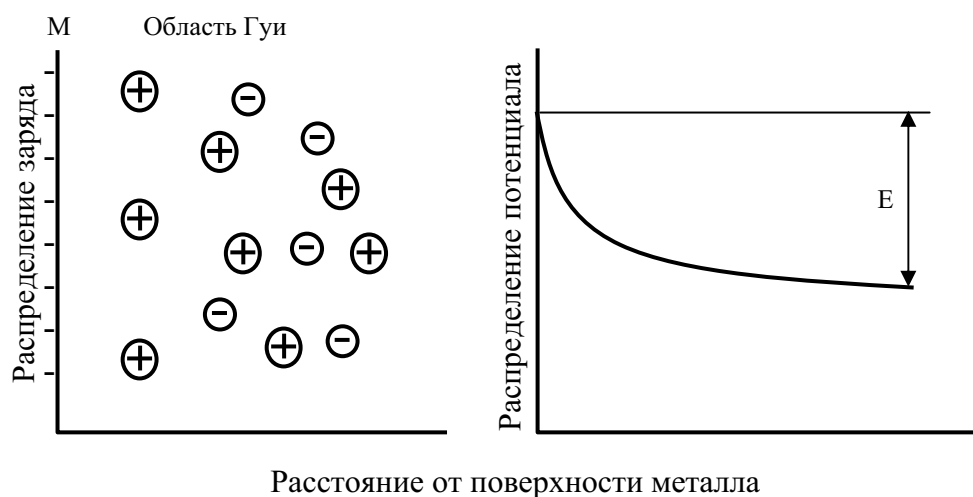


Рис. 4.2. Распределение заряда (слева) и распределение потенциала (справа) в двойном электрическом слое согласно модели диффузионного слоя

Согласно этой модели, емкость минимальна при  $E = 0$  и возрастает до очень больших значений в обе стороны от  $E = 0$ . Типичная зависимость потенциала от расстояния от поверхности металла, предска-



ваемая этой моделью приведена на рис. 4.2. Эта модель имеет следующие недостатки:

- экспериментально определенная связь емкости и потенциала не имеет симметрично-параболической зависимости, кроме как при потенциалах близких к потенциалу нулевого заряда металла и в очень разбавленных растворах;
- она пренебрегает ион-ионным взаимодействием, важность которого возрастает при увеличении концентрации;
- модель предполагает постоянство значения диэлектрической проницаемости в области между электродом и электролитом.

Модель Штерна компактного диффузионного слоя есть комбинация первых двух моделей. Предполагается, что ионы имеют конечный размер и располагаются на конечных расстояниях от электрода. Распределение заряда в электролите определяется двумя компонентами: как в модели Гельмгольца – вблизи электрода и диффузно; как в модели Гуи–Чепмена – в объеме электролита (рис. 4.3), т. е.

$$q_M = Q_s = q_H + q_G, \quad (4.4)$$

где  $q_M$  – заряд на металле;  $Q_s$  – полный заряд в электролите (противоположного знака), включающий фиксированный заряд Гельмгольца  $q_H$  и диффузный заряд Гуи–Чепмена  $q_G$ . Разность потенциалов может быть определена следующим образом:

$$E_M - E_{эл} = (E_M - E_H) + (E_H - E_{эл}), \quad (4.5)$$

где индексы  $M$ ,  $H$  и  $эл$  обозначают электрод, слой Гельмгольца со стороны раствора и объем электролита соответственно. Распределение потенциала является линейным в пределах слоя Гельмгольца и экспоненциальным в диффузионной части двойного слоя (рис. 4.3).

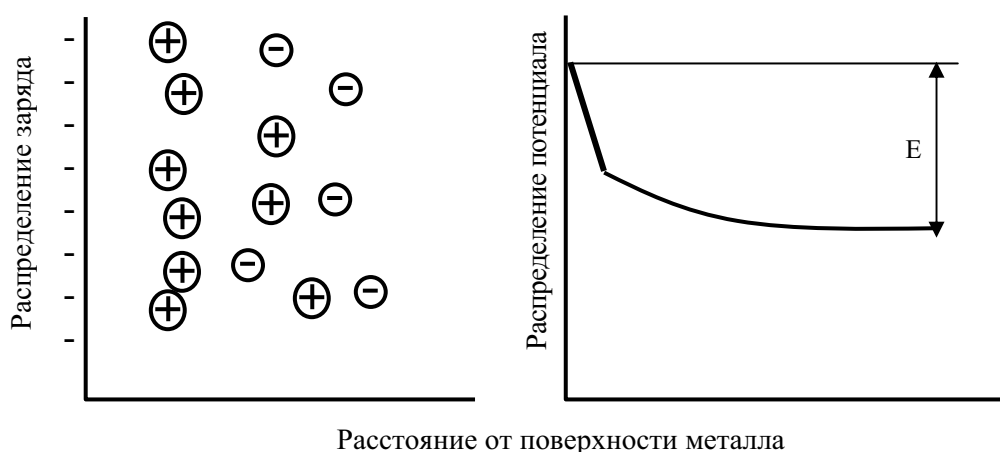


Рис. 4.3. Распределение заряда (слева) и распределение потенциала (справа) в двойном электрическом слое по модели компактного диффузионного слоя

Дифференцируя (4.5) по заряду, можно показать, что емкость двойного слоя на границе раздела определяется выражением:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G}, \quad (4.6)$$

где  $C_H$  и  $C_G$  – соединенные последовательно емкости слоев Гельмгольца и Гуи–Чепмена. Из этой модели следуют два вывода.

- В концентрированных электролитах значение  $1/C_H$  значительно больше чем  $1/C_G$ . В этом случае модель переходит в модель Гельмгольца (т. е. большинство зарядов сконцентрировано в слое Гельмгольца).
- В очень разбавленных растворах  $1/C_G \gg 1/C_H$ , поэтому  $C = C_G$ , и структура двойного слоя описывается моделью Гуи–Чепмена. Эта модель дает удовлетворительное согласие с экспериментальными зависимостями  $C(V)$  для электролитов с неадсорбируемыми ионами, такими как  $\text{Na}^+$  или  $\text{F}^-$ . Однако она неприменима для электролитов с адсорбируемыми ионами. Эта модель также не учитывает роль растворителя в гидратации ионов и влияние гидратации на структуру двойного слоя.

Трехслойная модель Есина–Маркова предполагает наличие трех групп ионов. Ионы могут дегидратироваться вблизи поверхности электрода и частично адсорбироваться на его поверхности, т. е. предполагается наличие третьего (внутреннего) слоя между поверхностью электрода и слоем Гельмгольца. Этот внутренний слой состоит из дегидратированных ионов, адсорбированных на электроде.

Адсорбция – это концентрирование вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними. Она может быть вызвана электростатическими силами, силами межмолекулярного взаимодействия и химическими силами. Адсорбцию, вызванную силами неэлектростатического происхождения, принято называть специфической. Вещества, способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз называются поверхностно-активными (ПАВ). К ним относятся большинство анионов, некоторые катионы и многие молекулярные соединения. Специфическая адсорбция ПАВ, содержащегося в электролите, влияет на структуру двойного слоя и величину диффузного потенциала. Распределение заряда и распределение потенциала в двойном электрическом слое согласно трехслойной модели представлено на рис. 4.4.

Формула полной емкости двойного слоя для этого случая представляется формулой:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M-ВПГ}} + \left( \frac{1}{C_{M-НПГ}} + \frac{1}{C_{2-b}} \right) \left( 1 - \frac{dq_1}{dq_M} \right), \quad (4.7)$$

где  $C_{M-ВПГ}$  и  $C_{M-НПГ}$  – интегральные емкости пространства между электродом и внутренней поверхностью Гельмгольца (ВПГ) и между внутренней и наружной поверхностями Гельмгольца (НПГ);  $C_{2-b}$  – дифференциальная емкость диффузного двойного слоя;  $dq_1/dq_M$  – скорость изменения удельного адсорбированного заряда с изменением заряда на электроде. Из уравнения 4.7 можно сделать несколько важных выводов:

- если  $dq_1/dq_M$  равно нулю, то емкость двойного слоя  $C$  равна емкости трех последовательно включенных конденсаторов: емкостей внутреннего и внешнего слоев Гельмгольца и емкости слоя Гуи, поэтому эта модель называется трехслойной моделью;
- емкость двойного слоя минимальна когда  $dq_1/dq_M$  равно нулю, поскольку это отношение может быть только положительным;
- если  $dq_1/dq_M$  превышает единицу, дифференциальная емкость достигает больших значений. Когда  $C$  стремится к бесконечности, электрод становится неполяризуемым.

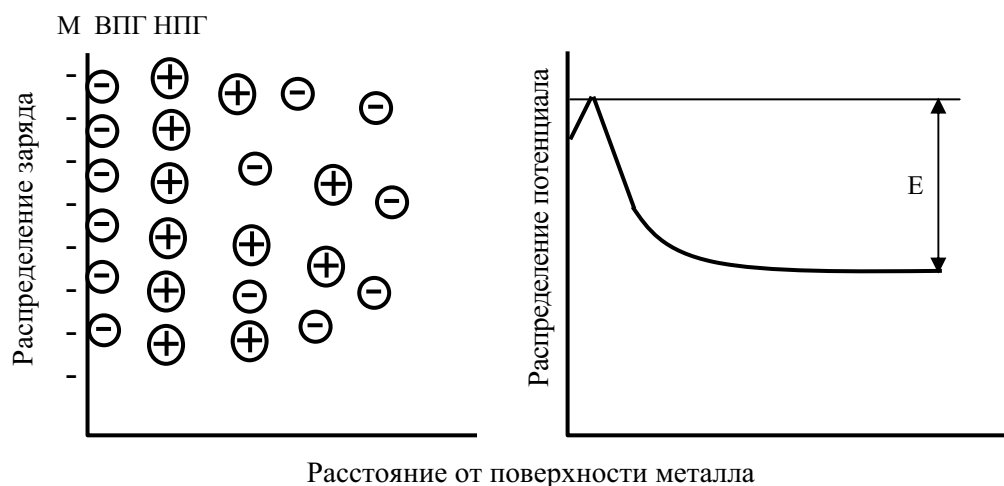


Рис. 4.4. Распределение заряда (слева) и распределение потенциала (справа) в двойном электрическом слое согласно трехслойной модели

Адсорбция ионов на поверхность металла может происходить благодаря нескольким механизмам взаимодействия между электродом и ионами: электрическое поле, дисперсионные силы, электронные взаимодействия. Когда дисперсионные силы превышают силы электронного взаимодействия, имеет место физическая адсорбция ионов. Однако более сильные связи формируются при обобществлении электронов между ионом и электродом (хемосорбция). Катионы малого размера (например,  $\text{Na}^+$ ) имеют прочную гидратную оболочку и поэтому не адсорбируются. С другой стороны, анионы большого размера (например,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) имеют только несколько молекул в гидратной оболочке, поэтому силы взаимо-

действия иона с растворителем меньше сил взаимодействия иона с электродом, и адсорбция иона происходит с частичным переносом заряда электрона. Изменение потенциала по трехслойной модели вблизи границы раздела представлено на рис. 4.4. Модель предсказывает падение потенциала в пространстве между поверхностью электрода и внутренним слоем Гельмгольца, затем следует небольшой рост между внутренним и внешним слоями Гельмгольца. Дальнейшее изменение потенциала происходит аналогично диффузионной модели.

В описанных выше моделях представления о структуре двойного слоя базировались на зарядных характеристиках межфазной границы электрод-ионные частицы в электролите. Однако в электрохимии основная масса реакций с переносом заряда осуществляется в водной среде. Конечно, есть реакции и в неводных растворах, таких как органические растворители, расплавы солей, и твердые электролиты. Такие растворители как вода или органические жидкости (метанол, ацетонитрил) являются полярными и участвуют в формировании скачка потенциала на межфазной границе. На основе этой идеи Д. Бокрисом, М.А.В. Деванатаном и К. Миллером была предложена еще одна модель структуры двойного слоя (водно-дипольная модель), схематично представленная на рис. 4.5. Принципиальным отличием этой модели является то, что благодаря сильному взаимодействию между заряженным электродом и дипольными молекулами воды, формируется устойчивый, прилегающий к электроду слой ориентированных молекул воды. В этом слое могут также находиться адсорбированные ионы, возможно, частично гидратированные. Место расположения этого слоя – внутренняя поверхность Гельмгольца.

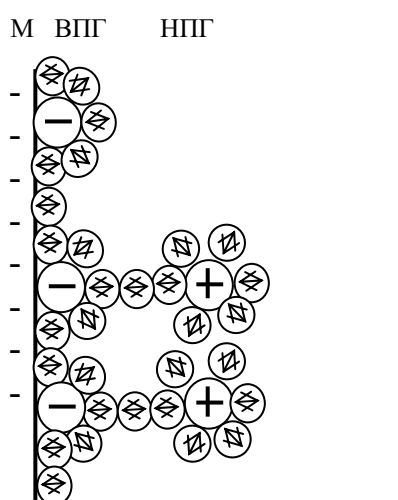


Рис. 4.5. Дипольная модель двойного слоя на межфазной границе электрод–электролит

Следом за этим слоем располагается слой сольватированных ионов. Центр этого слоя совпадает с внешней поверхностью Гельмгольца. За этим слоем следует диффузионный слой, который играет большую роль в сильно разбавленных электролитах. Как и в случае первичной гидратной оболочки, окружающей ион, первый, прилегающий к электроду слой молекул воды, имеет сильную ориентацию (или параллельно, или антипараллельно электрическому полю, в зависимости от знака заряда на металле). При такой полной ориентации диэлектрическая проницаемость этого слоя равна 6-ти. Следующий, второй слой молекул воды уже несколько разориентирован благодаря электрическим и термическим силам (точно так же, как это происходит во вторичной гидратной оболочке вокруг иона). Этот слой имеет диэлектрическую постоянную 30–40. Диэлектрическая проницаемость последующих слоев молекул воды уже практически равна 80.

#### **4.1.2. Влияние специфической адсорбции ионов на структуру двойного слоя**

В многочисленных экспериментальных исследованиях была обнаружена сложная зависимость дифференциальной емкости двойного слоя от знака и величины скачка потенциала на границе раздела. Вид этой зависимости приведен на рис. 4.6. При отрицательных потенциалах существует область постоянной емкости, в которой дифференциальная емкость не зависит от потенциала и определяется двойным слоем Гельмгольца. Она не зависит также от природы ионов в электролите и на границе ртутный электрод–электролит составляет примерно  $16 \text{ мкФ/см}^2$ . Следует заметить, что даже на полированных металлах наблюдаются более высокие значения дифференциальной емкости в силу наличия шероховатости, неконтролируемым образом увеличивающей площадь границы контакта металл–электролит.

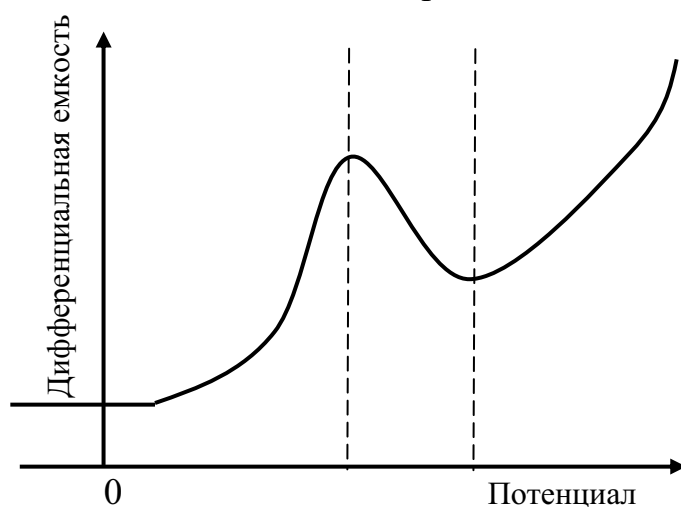


Рис. 4.6. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала

Как показано на рис. 4.6, при увеличении положительного потенциала емкость увеличивается вплоть до достижения ею максимального значения, затем уменьшается, а затем вновь быстро возрастает. Для объяснения этого поведения необходимо рассмотреть общее уравнение для емкости на границе раздела электрод–электролит:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M-ВПГ}} - \left( \frac{1}{C_{M-ВПГ}} - \frac{1}{C_{M-НПГ}} \right) \left( \frac{dq_{ад}}{dq_M} \right), \quad (4.8)$$

где  $C_{M-ВПГ}$  и  $C_{M-НПГ}$  – интегральные емкости пространства между электродом и внутренней поверхностью Гельмгольца (ВПГ) и между внутренней и наружной поверхностями Гельмгольца (НПГ);  $q_{ад}$  – заряд адсорбированных на поверхности ионов;  $q_M$  – заряд на металле.

Если  $dq_{ад}/dq_M \rightarrow 0$ , емкость будет постоянной. Емкость увеличивается, если заряд адсорбированных ионов увеличивается с ростом заряда металла, то есть производная  $dq_{ад}/dq_M > 0$ . Другими словами, емкость увеличивается с увеличением разности потенциалов на двойном слое. Увеличение емкости происходит до тех пор, пока заряд электрода не станет положительным. Площадь специфической адсорбции продолжает увеличиваться, а затем скорость их роста падает (рис. 4.6). Причина этого в том, что помимо химических и электрических сил, вследствие действия которых происходит специфическая адсорбция, при увеличении степени покрытия электрода адсорбированными ионами увеличивается роль сил ион-ионного расталкивания. Поэтому образуется максимум на зависимости дифференциальной емкости от заряда на металлическом электроде (рис. 4.6). После этого уменьшения емкости, опять наблюдается резкий рост, благодаря взаимодействию между сильно положительно заряженным металлом и отрицательно заряженными адсорбированными ионами. Также было показано, что специфическая адсорбция ионов в этой области потенциала может также вызывать частичный перенос заряда между ионом и электродом.

Таким образом, специфическая адсорбция ионов влияет на структуру двойного слоя, что отражается на зависимости дифференциальной емкости от потенциала. Специфически адсорбированные ионы могут также блокировать пространство для электрохимических реакций на поверхности электродов. Таким образом, знание адсорбционного поведения этих ионов, как функции потенциала или заряда на металле, является существенным для объяснения кинетики электродных реакций.

Адсорбционное поведение ионов на электродах было объяснено в тех же приближениях, которые используются в теории гетерогенного катализа и включают адсорбцию реагентов и продуктов на поверхности катализатора. Например, если рассматривать адсорбцию анионов  $A^-$  на электроде  $M$ , то равновесное состояние выразится формулой:



Соответствующий химический потенциал ( $\mu$ ) для этого случая может быть записан следующим образом:

$$\mu_{A_{эл}} = \mu_{A_{эл}}^0 + RT \ln \alpha \quad (4.10)$$

и

$$\mu_{MA_{ад}} = \mu_{MA_{ад}}^0 + RT \ln f(\theta), \quad (4.11)$$

где  $\alpha$  – активность ионов  $A^-$  в растворе, а  $f(\theta)$  – некоторая функция, описывающая покрытие электрода адсорбированными частицами  $\theta$ . Для того, чтобы выразить  $f(\theta)$ , необходимо знать тип адсорбции. Для этого было предложено несколько типов изотерм адсорбции (уравнений, связывающих величину или скорость адсорбции с концентрацией адсорбата). Старейшая была предложена Ленгмюром и основана на предположении, что для реакции 4.11, скорость адсорбции ( $v_1$ ) пропорциональна свободной поверхности на электроде:

$$v_1 = k_1(1 - \theta)\alpha_{A_{эл}}, \quad (4.12)$$

где  $k_1$  – скорость реакции адсорбции. Скорость реакции десорбции ( $v_{-1}$ ) тогда запишется в виде:

$$v_{-1} = k_{-1}\theta, \quad (4.13)$$

где  $k_{-1}$  – скорость обратной реакции. В условиях равновесия  $v_1 = v_{-1}$  и

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_1}{k_{-1}} \alpha_{A^-}. \quad (4.14)$$

Фрумкин предложил учесть боковое расталкивание адсорбированных на поверхности частиц, модифицировав уравнение адсорбционной изотермы к следующему виду:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2A\theta) = \frac{k_1}{k_{-1}} \alpha_{A^-}, \quad (4.15)$$

где

$$A = -\frac{N_a \varphi_a}{2kT}. \quad (4.16)$$

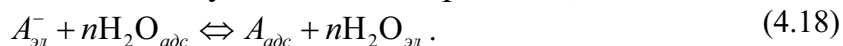
Здесь  $\varphi_a$  – энергия взаимодействия одной пары молекул, а  $N_a \varphi_a$  – энергия взаимодействия одной молекулы с  $N_a$  ближайшими соседями.  $A$  принимает положительное значение, когда адсорбированные частицы притягиваются и отрицательное значение – когда отталкиваются.

Темкин предположил гетерогенность поверхности, но при отсутствии межмолекулярного взаимодействия. Для этого случая изотерма адсорбции принимает вид:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \beta_0 \alpha_{A^-}, \quad (4.17)$$

где  $f = K/kT$  ( $K$  - константа) и  $\beta_0 = W \exp(\Delta H/kT)$ , где  $W$  – параметр, связанный с распределением молекул в растворе в адсорбированном состоянии, а  $\Delta H$  – энтальпия адсорбции.

В изотерме Флори–Хаггинса предполагается, что процесс адсорбции включает вытеснение молекул воды с поверхности, т. е.



Результирующая изотерма имеет вид:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} e^{(1-n)} = \beta A_{эл}^-. \quad (4.19)$$

Более общая форма изотермы для специфической адсорбции ионов учитывает гетерогенность поверхности, вытеснение молекул растворителя, перенос заряда, боковое взаимодействие ионов и их размер. Уравнение для этой изотермы имеет вид:

$$\theta = \frac{1}{f} \left( -\frac{\Delta G_{хим}^{ион}}{kT} - \frac{\Delta G_{хим}^{вод}}{kT} - \frac{\Delta G_E}{kT} - \frac{\Delta G_{\delta}}{kT} + \frac{f}{2} + \ln \frac{C}{C_{вод}} \right), \quad (4.20)$$

где  $\Delta G_{хим}^{ион}$ ,  $\Delta G_{хим}^{вод}$ , представляют химическую часть;  $\Delta G_E$  – потенциалозависимую часть;  $\Delta G_{\delta}$  – часть, связанную с боковым расталкиванием в изменении свободной энергии адсорбированных ионов и молекул воды;  $C$  и  $C_{вод}$  – объемные концентрации ионов и воды в растворе соответственно. Здесь  $f = -2v_0/kT$ , где  $v_0$  – энергетический параметр решетки.

Сравнение результатов, получаемых по этому уравнению с экспериментальными данными, показывает достаточно хорошее совпадение. Знание адсорбционного поведения ионов является крайне полезным при анализе кинетики электродных реакций, поскольку адсорбция ионов может блокировать поверхность для реакций и может влиять на распределение потенциала на границе раздела электрод–электролит.

#### **4.1.3. Влияние адсорбции нейтральных молекул на структуру двойного слоя**

Знание адсорбционного поведения нейтральных молекул (преимущественно органических) также является существенным для объяснения кинетики реакций на границе раздела электрод–электролит, особенно в водных электролитах при низких и средних температурах. Значение эффекта адсорбции органических молекул нельзя не учитывать и в электрохимических преобразователях энергии (топливных элементах), поскольку адсорбция частиц, таких как СО и другие промежуточные продукты, образующиеся в процессе окисления органических топлив (например, метанола), приводит к значительным поляризационным потерям на аноде топливного элемента. Еще в 20-х годах прошлого века бы-



ла обнаружена параболическая зависимость адсорбции органических частиц от потенциала (рис. 4.7).

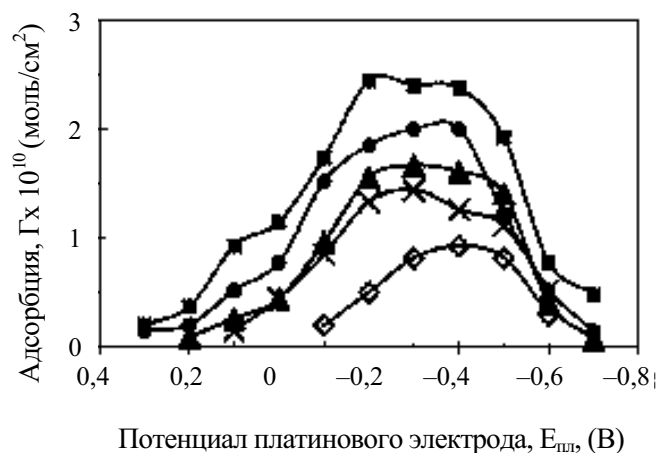
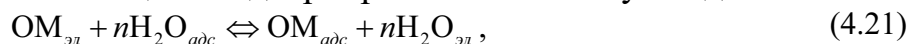


Рис. 4.7. Типичная зависимость адсорбции ( $\Gamma$ ) органических молекул (нафталина) от потенциала платинового электрода ( $E_{пл}$ ) для различных концентраций нафталина в электролите:  
 (■) –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л; (●) –  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  
 (▲) –  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л; (×) –  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л; (◇) –  $2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л

С помощью водно-дипольной модели структуры двойного слоя такое поведение зависимости может быть объяснено следующим образом. Сильное взаимодействие между дипольными молекулами воды и электродом в основном осуществляется благодаря электрическому полю на границе электрод–электролит, но имеется еще небольшая добавка, связанная с химическим взаимодействием молекул воды с электродом. Электрическое поле ориентирует молекулы воды с любой стороны от потенциала нулевого заряда. Если электрод заряжен отрицательно, то молекулы воды будут поворачиваться к нему положительными полюсами; если электрод заряжен положительно – отрицательными. Наименьшее взаимодействие между электродом и молекулами воды будет происходить при потенциалах, близких к потенциалу нулевого заряда. Таким образом, максимум адсорбции органических молекул будет наблюдаться в минимуме взаимодействия диполей воды с электродом, т. е. вблизи потенциала нулевого заряда. Отметим, что максимум адсорбции находится не точно в точке потенциала нулевого заряда, поскольку сила взаимодействия молекул воды с электродом зависит от того, каким атомом (Н или О) молекула воды ориентирована по направлению к электроду.

В общем случае, адсорбция органических молекул может быть описана реакцией замещения адсорбированных молекул воды:



где  $OM_{эл}$  и  $OM_{адс}$  – органические молекулы, находящиеся в электролите и адсорбированные на поверхности электрода, соответственно.

Обобщенный вид изотермы адсорбции был предложен Д. Бокрисом в предположениях, что процесс адсорбции – это процесс замещения молекул растворителя, и что молекулы воды могут быть адсорбированы в трех конфигурациях: как мономер в двух ориентациях диполя и как димер с нулевым дипольным моментом:



Подводя итоги, перечислим факторы, влияющие на адсорбцию органических частиц на электродах.

1. Алифатические углеводороды, линейные или разветвленные, слабо взаимодействуют с электродами и молекулами воды, поэтому их адсорбционная способность низка. Однако, если алифатические углеводороды имеют функциональные группы  $CO$ ,  $CO-NH_2$ , они взаимодействуют с молекулами воды и поверхностью электродов, имеют сильную зависимость адсорбции от потенциала.

2. Ароматические соединения обычно образуют с соседними атомами и электродами  $\pi$ -связи, поэтому их адсорбция также сильно зависит от потенциала. Кроме того, в отличие от линейных алифатических молекул, имеющих вертикальную ориентацию, когда адсорбированы на поверхности электрода, ароматические молекулы, при малой степени покрытия электрода, ориентированы в плоскости электрода.

3. Морфология поверхности электрода также оказывает влияние на адсорбционные характеристики. Адсорбция проявляется слабее на шероховатой поверхности, чем на гладкой.

4. На адсорбцию оказывает влияние и электролит. Органические молекулы, в основном, имеют размер больше, чем размер иона. Поэтому большее количество молекул воды должно быть вытеснено с поверхности электрода для адсорбции одной органической молекулы. Кроме того, для адсорбции органическая молекула должна освободиться от гидратной оболочки, окружающей ее полярную группу. В общем случае чем ниже растворимость органического соединения в электролите, тем выше адсорбционная способность этого соединения.

В заключение подчеркнем важное влияние адсорбции органических соединений на характеристики двойного слоя на границе раздела электрод–электролит. Адсорбция органических молекул оказывает влияние на распределение электрического поля в двойном слое; занимает поверхность электрода, необходимую для переноса электронов через границу; отравляет поверхность электрода частицами, имеющими высокую энергию адсорбционной связи, например молекулами  $CO$ .

#### 4.1.4. Структура границ раздела полупроводник–электролит и изолятор–электролит

Границы раздела полупроводник–электролит и изолятор–электролит достаточно часто встречаются в электрохимических системах. В частности, границы раздела полупроводник–электролит имеют место в фотоэлектрохимических реакциях использования солнечной энергии для производства водорода. На рис. 4.8 схематично представлено распределение потенциала на границе раздела полупроводниковый электрод–электролит.

Можно выделить три характерных области. Область (В–С) поперек границы раздела и область (С–D) в прилегающей к электроду толще электролита аналогичны областям на границе раздела металл–электролит. Область А–В – это область пространственного заряда, именно в ней заключается отличительная особенность границы раздела полупроводник–электролит. Она распространяется на значительное расстояние вглубь полупроводника: при концентрации носителей порядка  $10^{14}$  электронов в  $\text{см}^3$ , ее протяженность в полупроводнике составляет порядка  $10^{-4}$  см. Изменение потенциала с расстоянием примерно такое же, как в диффузионном слое. Заряженными частицами, формирующими это распределение потенциала, являются электроны, дырки и, возможно, ионы примесей. Основная часть скачка потенциала формируется внутри полупроводника, в области А–В, в отличие от случая границы металл–электролит, где скачок потенциала сосредоточен, в большей степени, в слое Гельмгольца.

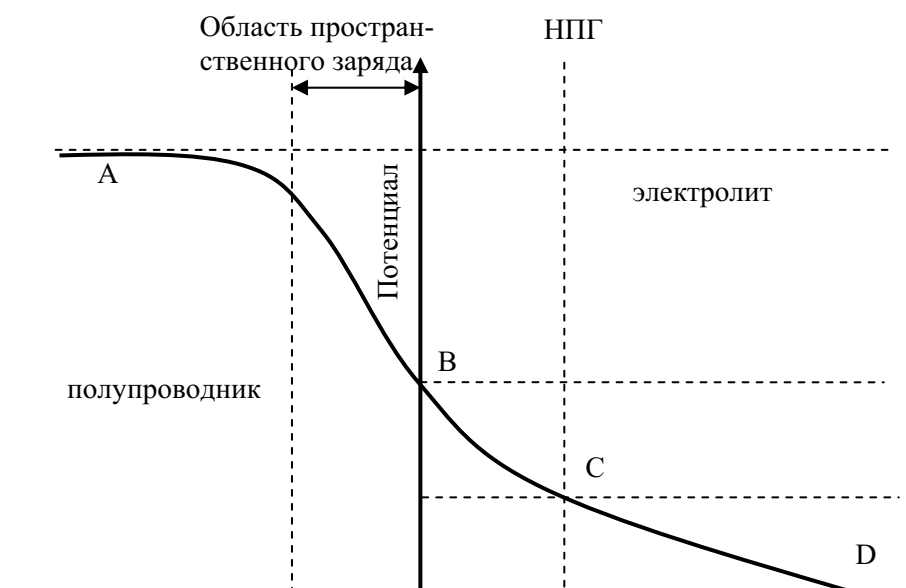


Рис. 4.8. Распределение потенциала на границе раздела полупроводник–электролит

Эквивалентная схема границы раздела полупроводник–электролит включает три последовательных емкости:  $C_{onz}$  – емкость области пространственного заряда;  $C_{Г}$  – емкость слоя Гельмгольца;  $C_{dc}$  – емкость диффузионного слоя. Полная емкость, следовательно, можно записать выражением:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{onz}} + \frac{1}{C_{Г}} + \frac{1}{C_{dc}}. \quad (4.23)$$

Электрокинетические явления на диэлектрических материалах начинают проявляться, когда имеет место движение одной фазы относительно другой. Как и в случае металлов или полупроводников, возникает взаимодействие заряженных частиц в изоляторе и ионов, и диполей в электролите. Также может проявляться специфическая адсорбция ионов. Было показано, что в очень разбавленных электролитах скачок потенциала на границе раздела изолятор–электролит может быть значительным.

Важным параметром в электрокинетических процессах является зета-потенциал ( $\xi$ ), определяемый как падение потенциала между плоскостью раздела фаз и толщиной электролита. Он несколько ниже, чем падение потенциала в диффузионной области границы раздела металл–электролит. Зета-потенциал имеет большое значение, поскольку позволяет вычислить параметры свободного поверхностного заряда диэлектрика, используя то же уравнение, которое применяется для определения потенциала в диффузионной области в теории Гуи–Чепмена.

Зета-потенциал можно вычислить несколькими способами. Если изолятор сделать в форме узкой трубки или пористой пробки, то прокачка электролита под давлением  $P$  через эту трубку или пробку будет давать фильтрационный потенциал ( $E$ ) или фильтрационный ток ( $i$ ). Зета-потенциал вычисляется из угла наклона зависимости фильтрационного потенциала от давления в соответствии с соотношением:

$$\xi = \frac{4\pi\eta k}{\varepsilon} \left( \frac{dE}{dP} \right), \quad (4.24)$$

где  $\eta$ ,  $\varepsilon$  и  $k$  – вязкость, диэлектрическая проницаемость и удельная проводимость электролита.

## 4.2. Одностадийные и многостадийные реакции

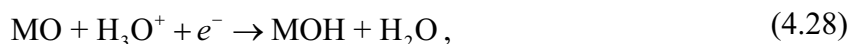
Электрохимические реакции, в принципе, аналогичны обычным химическим реакциям, за одним исключением: по меньшей мере на одной из стадий полной электрохимической реакции осуществляется перенос электрона через границу раздела электрод–электролит. В случае химических и биохимических реакций, все реакции можно разделить на три типа: одностадийные, последовательные многостадийные и параллельные. В качестве примеров этих реакций можно привести следующие:

*Одностадийные реакции.* Электроосаждение/растворение металлического лития происходит в одну стадию:



Эта реакция протекает, например, в литиевой батарее. Хотя, как сказано, реакция протекает в одну стадию, за актом электроосаждения атома лития следуют процессы нуклеации, поверхностной диффузии, роста кристалла. Но в целом, кинетика этой реакции относительно проста.

*Последовательные реакции.* В последовательной реакции две или более промежуточных стадии происходят друг за другом, т. е. промежуточные продукты, образующиеся в результате протекания первой стадии, подвергаются дальнейшему превращению на последующей стадии. Если реакция состоит больше, чем из двух стадий, то продукты второй стадии являются реагентами третьей и т. д. Примером такой реакции, значимой для топливных элементов, является реакция переноса четырех электронов при электровосстановлении кислорода до воды. Возможный путь этой реакции на платиновом электроде в кислой среде следующий:



А общая реакция запишется следующим образом:



Здесь М обозначает электродный материал с электронной проводимостью (платина), не участвующий в общей реакции. Он играет в этой реакции роль электрокатализатора. Следует также заметить, что промежуточная реакция (4.29) осуществляется в два идентичных, но последовательных шага. Причина этого в том, что перенос электрона осуществляется через квантовомеханический механизм туннелирования, в котором одновременно может участвовать только один электрон.

*Параллельные реакции.* При протекании многостадийных реакций существует возможность осуществления параллельных промежуточных стадий. Эти типы реакций чаще встречаются в электроорганической химии и биоэлектрохимии, чем в электрохимических реакциях с участием неорганических реагентов и продуктов. В топливном элементе такая реакция осуществляется, например, при электроокислении органических топлив, таких как углеводороды или спирты. Например, в случае метанола, электрохимическая реакция полного окисления до диоксида углерода сопровождается переносом шести электронов и осуществляется в шесть или более последовательных стадий. Кроме того, в

параллельных реакциях могут появляться частично окисленные промежуточные продукты реакции, такие как формальдегид и муравьиная кислота. Возможные пути этой реакции приведены на рис. 4.9.

### 4.3. Лимитирующая стадия

Если электрохимическая реакция осуществляется в несколько стадий, то стадия, определяющая скорость полной реакции, называется лимитирующей. Для пояснения концепции лимитирующей стадии можно в качестве аналогии рассмотреть электрическую цепь, содержащую три соединенных последовательно резистора  $R_1, R_2, R_3$ , подключенных к источнику питания, имеющему внутреннее сопротивление  $R_i$ .

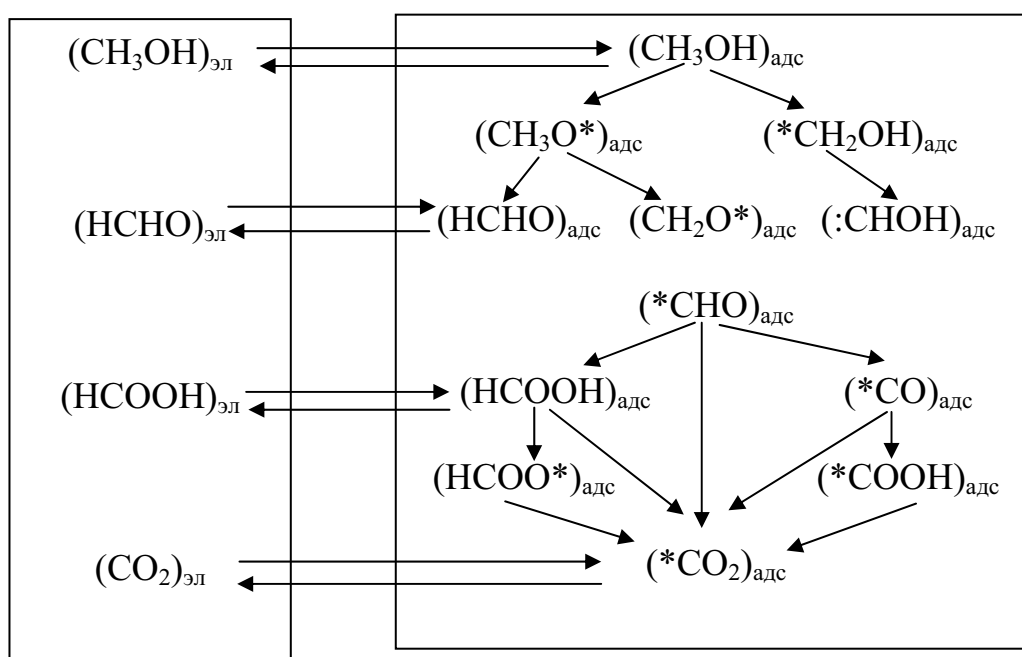


Рис. 4.9. Возможные пути электроокисления метанола в топливном элементе

Ток в этой электрической цепи

$$I = \frac{E}{R_1 + R_2 + R_3 + R_i}, \quad (4.31)$$

где  $E$  – потенциал источника питания. Предполагая, что значения сопротивлений  $R_1, R_2$  и  $R_i$  очень малы, по сравнению с сопротивлением  $R_3$ , ток в цепи приближенно может быть вычислен как:

$$I = \frac{E}{R_3}. \quad (4.32)$$

Это означает, что резистор  $R_3$  является токоопределяющим резистором.

Применяя эту аналогию к последовательной многостадийной реакции, протекающей, например, в пять стадий, из графика изменения свободной энергии в ходе реакции можно сделать вывод, что стадия, имеющая наивысшее энергетическое состояние по отношению к начальному или конечному состоянию, определяет скорость всей реакции. Кристиансен аналитически показал, что лимитирующая стадия определяет скорость последовательной реакции в прямом и обратном направлениях, а все остальные стадии фактически находятся в равновесии. Так, для химической реакции, представленной на рис. 4.10, скорость прямой реакции

$$\vec{v} = k_{C-D}[C], \quad (4.33)$$

где  $k_{C-D}$  – константа скорости прямой реакции  $C \rightarrow D$ ;  $[C]$  – концентрация промежуточного продукта  $C$ .

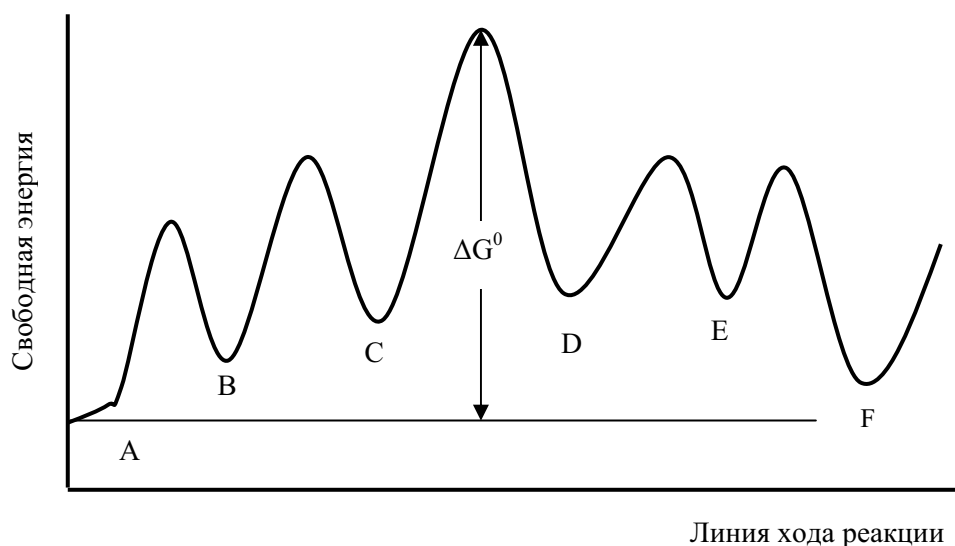


Рис. 4.10. Типичное изменение свободной энергии Гиббса в ходе многостадийной последовательной реакции

Лимитирующая стадия имеет наивысший барьер по отношению к начальному или конечному состоянию.

В случае параллельных реакций, аналогия с электрической цепью также полезна для понимания сути лимитирующей стадии. Для электрической цепи, изображенной на рис. 4.11, выражение для тока можно записать следующим образом:

$$I = \frac{E}{R_1 + \frac{R_2 R_3}{R_2 + R_3} + R_i}. \quad (4.34)$$

Предполагая, что  $R_i$  и  $R_1$  много меньше чем  $R_2$  или  $R_3$  и что  $R_2$  много меньше  $R_3$ , приближенное значение тока можно найти по формуле:

$$I \approx \frac{E}{R_2}. \quad (4.35)$$

Таким образом, в параллельной цепи ток определяется наименьшим резистором.

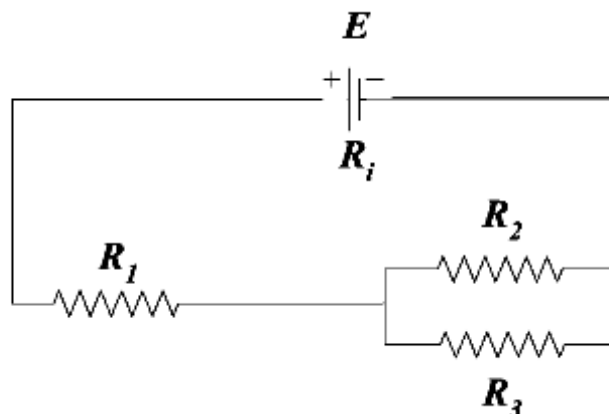
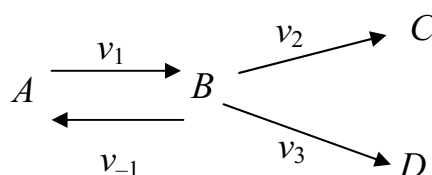


Рис. 4.11. Электрическая аналогия для определения лимитирующей стадии в параллельных реакциях

Рассмотрим химическую реакцию:



Для простоты положим, что скорости обратных реакций  $v_{-2}$  и  $v_{-3}$  пренебрежимо малы. Тогда:

$$v_1 - v_{-1} = v_2 + v_3 \quad 4.36$$

Если  $v_2 \gg v_3$ , то  $v_1 - v_{-1} \approx v_2$ ; если  $v_1 \gg v_2$ , то

$$v_1 \approx v_{-1} \quad 4.37$$

Таким образом, стадия  $A \rightarrow B$  практически находится в равновесии, а стадия  $B \rightarrow C$  определяет скорость всей реакции.

#### 4.4. Зависимость плотности тока от потенциала в электрохимических реакциях

##### 4.4.1. Классический подход к определению параметров кинетики электродных процессов

В электрохимических реакциях потенциал, возникающий на границе раздела электрод–электролит, определяет скорость электрохимической реакции. Причина этого в том, что в ходе электрохимической реакции происходит перенос электрона через границу раздела, и, естест-



венно, скорость реакции в значительной мере определяется электрическим полем в двойном слое на границе раздела. Рассмотрим следующую химическую реакцию:



где  $A$  и  $B$  – реагенты,  $C$  и  $D$  – продукты, а  $[AB]^*$  – активированное состояние реакции. Предполагая, что эта реакция протекает в одну стадию, и что зависимость потенциальной энергии реакции от реакционной координаты представляется графиком на рис. 4.12, скорость реакции ( $v$ ) можно записать в виде:

$$v = \frac{kT}{h} C_A C_B \exp\left(-\frac{\Delta H^{0*}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right), \quad (4.39)$$

где  $\Delta H^{0*}$  и  $\Delta S^{0*}$  – энтальпии и энтропии активации. Константа скорости  $k_0$  этой реакции

$$k_0 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H^{0*}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^{0*}}{R}\right). \quad (4.40)$$

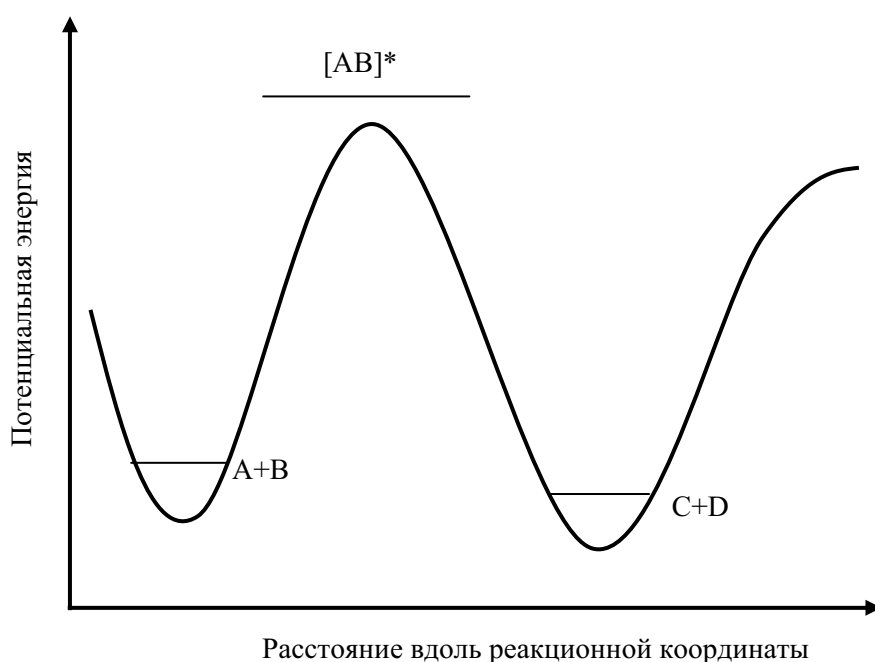


Рис. 4.12. Профиль потенциальной энергии вдоль пути реакции для одностадийной реакции

Здесь представлено максимально упрощенное описание химической кинетики реакции, протекающей в одну стадию. Вычисление профиля потенциальной энергии в ходе многостадийной реакции представляет собой значительно более сложную задачу. Для ее решения необходимо привлекать аппарат статистической механики, включающий вы-

числения трансляционных, вращательных и вибрационных функций распределения частиц в активированных и начальных состояниях.

Однако с некоторой натяжкой можно привлечь уравнение (4.39) для описания скорости последовательной многостадийной реакции. Для этого константа скорости прямой  $k^+$  и обратной  $k^-$  реакции, проходящей в  $n$  последовательных шагов с  $g$ -й лимитирующей стадией, могут быть записаны следующим образом:

$$k^+ = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{i \rightarrow g}^{0*}}{RT}\right) \quad (4.41)$$

и

$$k^- = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_{n \rightarrow g}^{0*}}{RT}\right). \quad (4.42)$$

Аналогичный подход может быть использован для многостадийных параллельных реакций.

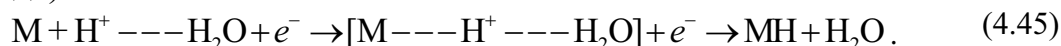
Применим теперь представленные выше выкладки для электрохимической реакции:



Примером такой реакции является разряд протона в реакции выделения водорода:



Для этого случая профиль потенциальной энергии может быть получен в предположении, что в начальном состоянии сильная связь  $H^+ - H_2O$  растягивается, когда частица движется по направлению к металлической поверхности и начинает формироваться связь  $M - H$  (хемосорбция водорода):



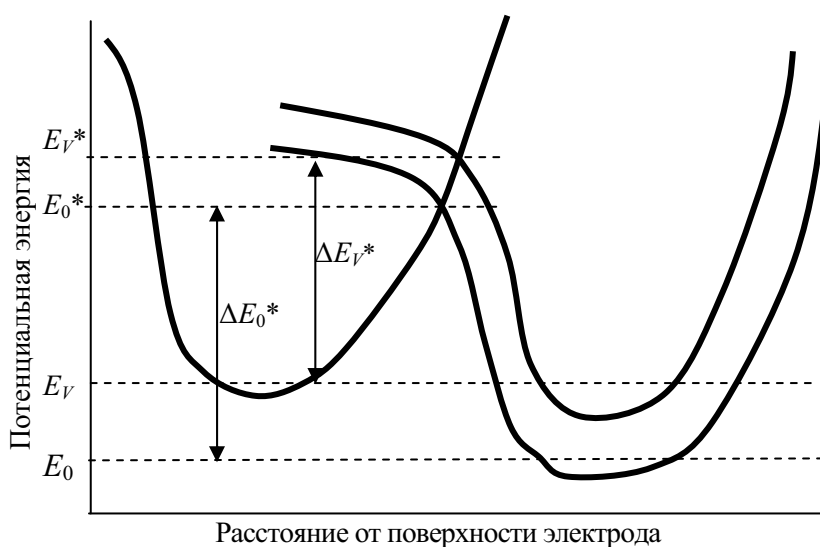
Д. Батлер впервые предположил, что передача электрона от растянутой  $H^+ \text{ --- } H_2O$  связи к растянутой  $M \text{ --- } H$  связи осуществляется в активированном состоянии через механизм туннелирования. Когда на границе раздела возникает электрическое поле, оно изменяет профиль потенциальной энергии для пары растянутая  $H^+ \text{ --- } H_2O$  связь – электрон, но не изменяет профиля потенциальной энергии для конечной стадии реакции  $MH_x$ . Следует заметить, что электрическая энергия изменяется линейно с расстоянием от границы раздела. В результате, график зависимости потенциальной энергии от расстояния для растянутой связи  $H^+ \text{ --- } H_2O$  поднимается на величину  $VF$  относительно начального состояния (рис. 4.13). Здесь  $V$  – разность потенциалов на границе раздела,  $E_0$  и  $E_V$  – уровни энергии (невозбужденной) связи при нулевой раз-

нице потенциалов и разности потенциалов равной  $V$ ;  $\Delta E_0^*$  и  $\Delta E_V^*$  – энергии возбуждения, а  $E_0^*$  и  $E_V^*$  – энергии активации реакции.

Изменение уровня энергии под действием поля в возбужденном состоянии меньше, чем изменение нулевого уровня. Таким образом, константа скорости протонобменной реакции может быть записана в виде:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\beta VF}{RT}\right), \quad (4.46)$$

где  $k_0$  – значение константы скорости реакции в отсутствие поля;  $\beta$  – фактор симметрии, равный той части поля, которая изменяет потенциальную энергию возбужденного состояния при полной разности потенциалов на границе равной  $V$ .



*Рис. 4.13. Зависимость потенциальной энергии от расстояния до электрода для реакции переноса протона от  $H^+ - H_2O$  к металлу с формированием адсорбционной связи  $M-H$  как промежуточного продукта в реакции выделения водорода*

Так же как и при изучении кинетики химических реакций, теперь следует записать выражение для скорости электрохимической реакции, которая будет зависеть от кинетических параметров, таких как концентрация реагентов, порядок реакции и т. д. Скорость электрохимической реакции на границе раздела электрод–электролит выражается через плотность тока и измеряется при постоянной температуре. Определение вида зависимости плотности тока от потенциала – один из наиболее важных диагностических критериев при определении механизма электрохимической реакции, т. е. пути реакции, промежуточных стадий, лимитирующей стадии.

Далее мы обратимся к выяснению зависимостей плотности тока от потенциала, порядка реакции и плотности обменного тока.

*Зависимость плотности тока от потенциала.* Так же, как и в случае химической реакции, константа скорости электрохимической реакции дается выражением (4.46), а скорость реакции  $v$  зависит от активности реагентов в прямой реакции и активности продуктов в обратной реакции. Например, итоговая скорость реакции (4.44) определится как:

$$v = v^{\rightarrow} - v^{\leftarrow}, \quad (4.47)$$

где  $v^{\rightarrow}$  и  $v^{\leftarrow}$  – скорости прямой и обратной реакций выражаются следующим образом:

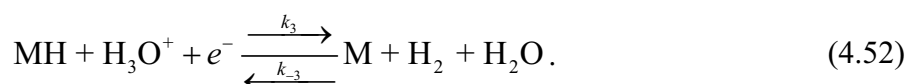
$$v^{\rightarrow} = k_0^{\rightarrow} C_{H_3O^+} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\beta VF}{RT}\right), \quad (4.48)$$

$$v^{\leftarrow} = k_0^{\leftarrow} \theta \exp\left(\frac{(1 - \beta)VF}{RT}\right), \quad (4.49)$$

где  $C_{H_3O^+}$  – концентрация  $H_3O^+$ , а  $\theta$  – доля поверхности электрода, покрытая частицами МН. В этих уравнениях предполагается, что это реакция первого порядка по отношению к концентрациям реагентов и продуктов. Скорости прямой и обратной реакций выражаются в моль/с на единицу поверхности электрода. Для того, чтобы превратить скорость реакции в плотность тока, нужно просто умножить ее на  $zF$ , которая равна числу кулон, перемещенных через границу раздела в ходе реакции переноса заряда. В реакции (4.44)  $z$  равно единице. Для превращения протона плюс один электрон в адсорбированный атом водорода (МН) плотность тока будет равна:

$$i = i^{\rightarrow} - i^{\leftarrow} = F \left[ k_0^{\rightarrow} C_{H_3O^+} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{\beta VF}{RT}\right) - k_0^{\leftarrow} \theta \exp\left(\frac{(1 - \beta)VF}{RT}\right) \right]. \quad (4.50)$$

Это выражение дает результирующую плотность тока в реакции разряда протона на металлической поверхности с образованием адсорбированного атома водорода. Частица МН – это промежуточный, а не конечный продукт. За этой стадией проходит одна из следующих промежуточных реакций в полной реакции выделения водорода:



Связь плотности тока с потенциалом в этих реакциях, соответственно, запишется:

$$i = 2F \left[ k_2 \theta_2 - k_{-2} (1 - \theta^2) P_{H_2} \right], \quad (4.53)$$

$$i = F \left[ k_3 C_{H_3O^+} \theta \exp\left(-\frac{\beta VF}{RT}\right) - k_{-3} (1 - \theta) \exp\left(\frac{(1 - \beta)VF}{RT}\right) \right]. \quad (4.54)$$

Промежуточная стадия (4.51) полной реакции называется стадией рекомбинации, а стадия (4.52) – стадией электрохимической десорбции. Анализируя два последних выражения, можно заметить, что в первом нет прямой зависимости плотности тока от потенциала, а во втором – есть. Однако и в уравнении (4.53) есть косвенная зависимость от потенциала, поскольку концентрация частиц  $MH_{адс}$ , задаваемая величиной  $\theta$  зависит от потенциала.

*Плотность тока обмена и обратимый потенциал.* Для пояснения концепции плотности тока обмена ( $i_0$ ) рассмотрим электрохимическую реакцию, протекающую в одну стадию:



где  $O$  и  $R$  – окисляемые и восстанавливаемые в реакции частицы. Для этой реакции плотность ионного тока  $i$  может быть выражена как:

$$i = F \left[ k^{\rightarrow} C_O \exp\left(-\frac{\beta V_r F}{RT}\right) - k^{\leftarrow} C_R \exp\left(\frac{(1-\beta)V_r F}{RT}\right) \right]. \quad (4.56)$$

Плотность тока приведена для катодного восстановления частицы  $O$  до частицы  $R$ . В равновесных условиях, при обратимом потенциале на границе раздела, суммарная плотность тока равна нулю. Поэтому плотность тока обмена ( $i_0$ ) может быть определена как скорость прямой и обратной реакций в равновесных условиях:  $i^{\rightarrow} - i^{\leftarrow} = 0$ . Тогда

$$i_0 = i^{\rightarrow} = i^{\leftarrow} = F k^{\rightarrow 0} C_O \exp\left(-\frac{\beta V_r F}{RT}\right) = F k^{\leftarrow 0} C_R \exp\left(\frac{(1-\beta)V_r F}{RT}\right). \quad (4.57)$$

Из уравнения (4.57) можно получить выражение для обратимого потенциала:

$$V_R = \frac{RT}{F} \ln \frac{k^{\rightarrow 0}}{k^{\leftarrow 0}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_O}{C_R}. \quad (4.58)$$

Это уравнение полуреакции в точности совпадает с уравнением обратимого потенциала Нернста. Первое слагаемое в правой части – это стандартный обратимый потенциал при единичной активности реагентов и продуктов при температуре 25 °С. Второе слагаемое отражает изменение обратимого потенциала при изменении концентрации реагентов и продуктов. Это выражение будет таким же и для более сложных реакций, включающих более чем один реагент и продукт, для многоэлектронных реакций, которые осуществляются последовательно или параллельно.

#### 4.4.2. Квантово-механическое описание

В предыдущем параграфе мы рассмотрели классический кинетический подход к определению скорости реакции переноса заряда, т. е. первого шага разряда протона на поверхности электрода с формированием атома водорода адсорбированного на металле. За этим шагом следует

шаг рекомбинации или электрохимической десорбции в полной реакции выделения водорода (4.51), (4.52). При таком подходе предполагается, что реагенты, которые имеют достаточную кинетическую энергию (т. е. больше чем высота потенциального барьера), могут вступать в реакцию со скоростью, зависящей от  $kT/h$ , концентрации реагентов, продуктов и свободной энергии активации. Также предполагается, что стадия разряда протона включает удлинение связи  $H^+ - H_2O$ , и что это происходит, когда связи удлиняются к пересечению двух кривых Морзе для связей  $H^+ - H_2O$  и  $M - H$ . Еще одно предположение связано с тем, что перенос электрона осуществляется только тогда, когда протон оттягивается к точке пересечения кривых Морзе (рис. 4.13). Хотя это предположение и справедливо, только квантово-механическая теория переноса электрона может объяснить реально наблюдающиеся высокие скорости стадии разряда протона, значительно превышающие скорости, предсказанные классической теорией.

На рис. 4.14 представлена зависимость потенциальной энергии, необходимой для переноса электрона от металла к сольватированному протону от расстояния до поверхности металла. Согласно Р.В. Гурни, энергетический барьер для переноса электрона можно определить, принимая во внимание два обстоятельства: 1) наличие зеркального взаимодействия электрона с поверхностью металла, выражаемого как  $e^2/4x$ , где  $x$  – расстояние электрона от поверхности металла; 2) кулоновское взаимодействие между электроном и сольватированным протоном. Уровень АВ на рис. 4.14 – работа выхода металла  $\varphi$ , определяемая как работа, необходимая для перемещения электрона из бесконечности в вакууме на поверхность металла. Уровень CD – работа, необходимая для переноса электрона из бесконечности в вакууме к сольватированному протону. Это процесс включает: десольватацию иона  $H_3O^+$ ; прием электрона; формирование  $M - H$  связи; отталкивание между адсорбированным атомом водорода и молекулой воды.

Уровни энергии АВ ( $E_L$ ) и CD ( $E_R$ ) можно выразить следующим образом:

$$E_L = -\varphi, \quad (4.59)$$

$$E_R = -(I - L + A + R), \quad (4.60)$$

где  $I$  – энергия ионизации атома водорода;  $L$  – энергия взаимодействия между протоном и молекулами растворителя;  $A$  – энергия адсорбции атома водорода к поверхности металла;  $R$  – энергия отталкивания между атомом водорода и молекулой воды, к которой был присоединен протон до того, как осуществился перенос электрона.

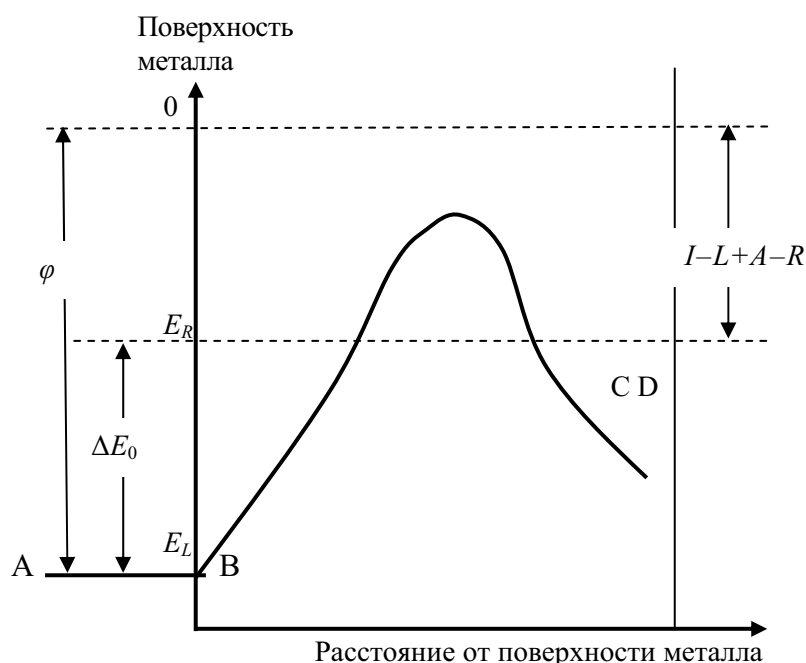


Рис. 4.14. Зависимость потенциальной энергии переноса электрона из металла к сольватированному протону от расстояния от поверхности металлического электрода

Численные расчеты показывают, что, согласно классической модели, энергия активации реакции переноса электрона от металла к протону очень велика и наблюдаемые в экспериментах плотности тока не могут быть объяснены. Единственным объяснением экспериментальных данных может быть механизм туннелирования электрона из металла к протону в растворе. Одним из условий, необходимых для туннелирования электрона с уровня Ферми в металле к протону в растворе, является наличие вакантных уровней в сольватированных протонах с энергиями равными уровню Ферми в металле. Уровни АВ ( $E_L$ ) и CD ( $E_R$ ) на рис. 4.14 соответствуют основным состояниям электрона в металле и протона на наружной поверхности Гельмгольца в двойном слое. Туннелирование электрона может осуществиться, если  $E_L \geq E_R$ . Из уравнений (4.59) и (4.60) следует:

$$\varphi \leq (I - L + A + R). \quad (4.61)$$

Параметр  $I$  есть величина постоянная, но  $R$ ,  $A$ ,  $L$  – таковыми не являются. Они зависят от расстояния атома и иона водорода от поверхности металла. Кривые потенциальной энергии для протона, оттянутого от его равновесного состояния во внешнем слое Гельмгольца и атома водорода, оттянутого от металла, представлены на рис. 4.13. Д. Батлер предположил, что единственный путь снижения энергетического барье-

ра для переноса электрона – это растягивание связи  $\text{H}^+ - \text{OH}_2$ . Рис. 4.13 показывает, что этот барьер снижается до нуля в точке пересечения зависимостей от расстояния потенциальных энергий для растянутых связей  $\text{H}^+ - \text{OH}_2$  и  $\text{M} - \text{H}$ . Следует отметить, что туннелирование электрона может произойти слева от точки пересечения зависимостей, но не справа. Стадия разряда может быть записана следующим образом:

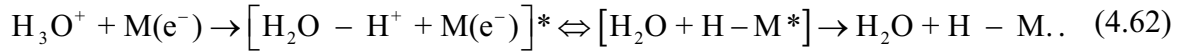


График потенциальной энергии на рис. 4.13 представлен для случая, когда падение потенциала на границе раздела электрод–электролит равно нулю. Когда напряжение, равное  $V$ , прикладывается в катодном направлении для ускорения реакции,

$$\Delta E_V = \Delta E_0 + VF, \quad (4.63)$$

где  $\Delta E_V$  и  $\Delta E_0$  – энергии при потенциале равном  $V$  и ноль соответственно. Следует заметить, что потенциал  $V$  имеет отрицательное значение для катодного направления. Следовательно,  $\Delta E_0^* = \beta \cdot \Delta E_0$  и  $\Delta E_V^* = \beta \cdot \Delta E_V$ . Откуда следует, что

$$\Delta E_V^* = \beta(\Delta E_0 + VF) \quad (4.64)$$

отражает долю дефицита энергии между АВ и CD, необходимую для обеспечения возможности туннелирования электрона.

Перенос электрона осуществляется быстро, когда протон вытягивается в сторону точки пересечения двух кривых Морзе (рис. 4.13). Когда разность потенциалов на границе электрод–электролит равна нулю, скорость общей реакции выделения водорода выражается уравнением:

$$i_{V=0} = ek_{ef}W(E_f)(W\Delta E^*)n_{\text{H}_3\text{O}^+}, \quad (4.65)$$

где  $k_{ef}$  – число электронов с энергиями Ферми, сталкивающихся с единицей площади границы раздела электрод–электролит;  $W(E_f)$  – вероятность туннелирования электрона через потенциальный барьер;  $W\Delta E^*$  – вероятность того, что частица  $\text{H}_3\text{O}^+$  имеет достаточно растянутую связь для того, чтобы мог осуществиться перенос электрона, а  $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$  – число ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ , приходящихся на единицу площади наружной поверхности Гельмгольца. Приблизительные выражения для  $k_{ef}$  и  $W(E_f)$ :

$$k_{ef} = \frac{4\pi m(kT)^2}{h^3}, \quad (4.66)$$

$$W_{ef} = \exp\left[-\frac{4\pi l}{h} \left[2m(E_x - E_f)^{1/2}\right]\right], \quad (4.67)$$

где  $m$  – масса электрона;  $E_x$  – высота потенциального барьера;  $l$  – ширина потенциального барьера (в предположении, что он прямоугольный).



Для определения  $(W\Delta E_0^*)$  может быть использовано распределение Больцмана:

$$(W\Delta E_0^*) = \exp \frac{-\Delta E_0^*}{kT}. \quad (4.68)$$

Подставляя (4.66) – (4.68) в (4.65), получим:

$$i_{V=0} = 4\pi em \frac{(kT)^2}{h^3} \exp \left[ -\frac{4\pi d(2m)}{h} (E_x - E_f)^{1/2} \right] \exp \left[ \frac{-\Delta E_0^*}{kT} \right] n_{H_3O^+}. \quad (4.69)$$

Если потенциал на границе раздела равен  $V$ , то в уравнении (4.69) член  $\Delta E_0$  заменится на  $\Delta E_V$ . Из уравнения (4.64) следует, что

$$\Delta E_V^* - \Delta E_0^* = \beta VF, \quad (4.70)$$

тогда, при потенциале  $V$  уравнение (4.69) трансформируется к виду:

$$i_{V=V} = i_{V=0} \exp \left( -\frac{\beta VF}{RT} \right). \quad (4.71)$$

Используя соотношение  $V = V_r + \eta$ , где  $\eta$  – активационное перенапряжение, а  $V_r$  – обратимый потенциал, при котором  $i = i_0$ , (4.71) сведется к виду:

$$i = i_0 \exp \left( -\frac{\beta \eta F}{RT} \right). \quad (4.72)$$

Выражение (4.72) было получено эмпирическим путем и называется уравнением Тафеля. Основное отличие между классическим и квантово-механическим подходами заключается в том, что квантово-механический подход дает выражения для плотности тока, согласующиеся с экспериментальными данными, а классический подход дает существенно меньшие значения.

Стадия переноса заряда играет ключевую роль практически во всех типах реакций, определяя скорость полной реакции. В случае электрокаталитических реакций в топливных элементах, при электролизе воды, промежуточные шаги адсорбции/десорбции также могут быть достаточно медленными, чтобы влиять на величину активационного перенапряжения.

#### **4.5. Концепция активационного (электрохимического) перенапряжения. Выражение для плотности тока как функции активационного перенапряжения. Сопротивления переносу заряда**

Для того чтобы выразить зависимость плотности тока от потенциала в более простой форме, введен дополнительный параметр: перенапряжение ( $\eta$ ) реакции. Активационный потенциал электрохимической реакции, лимитированной стадией переноса заряда, есть отклонение потенциала на границе раздела электрод–электролит, на которой эта реакция происходит, от обратимого потенциала, возникающего на этой гра-

нице раздела при протекании бесконечно малого тока. Перенапряжение, подобно перегреву при химической реакции, есть движущая сила электрохимической реакции. Для катодной реакции (представленной выражением (4.55)) перенапряжение имеет отрицательный знак, а для анодной реакции перенапряжение положительно. Уравнение для плотности тока в реакции (4.55), записанное в форме (4.56), можно переписать, используя выражение

$$V = V_r + \eta \quad (4.73)$$

в следующем виде:

$$i = i_0 \left[ \exp \left[ -\frac{\beta \eta F}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{(1 - \beta) \eta F}{RT} \right] \right], \quad (4.74)$$

где  $i_0$  задается выражением (4.57).

В более общей форме уравнение для многостадийной реакции включает также коэффициент переноса  $\alpha$  вместо коэффициента  $\beta$ , который применим для одностадийных реакций. Уравнение для плотности тока электрохимической реакции в общем виде:

$$i = i_0 \left[ \exp \left[ \frac{\alpha \eta F}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{(1 - \alpha) \eta F}{RT} \right] \right]. \quad (4.75)$$

Можно рассмотреть два предельных случая. В случае малых перенапряжений экспоненциальный член в уравнении (4.75) может быть линеаризован. Такое приближение применимо при перенапряжениях меньше 20 мВ при комнатной температуре. Для этого случая уравнение (4.75) сведется к виду:

$$i = \frac{i_0 \eta F}{RT}. \quad (4.76)$$

То есть при потенциалах, близких к обратимому потенциалу реакции, зависимость плотности тока от перенапряжения является линейной. Рассматривая в качестве аналога электрическую цепь, можно ввести понятие сопротивления переносу заряда ( $R_{nz}$ ) для электрохимической реакции в этой линейной области:

$$R_{nz} = \frac{d\eta}{di} = \frac{RT}{i_0 F}. \quad (4.77)$$

Из этого выражения ясно, что если плотность тока обмена  $i_0$  в реакции переноса заряда низка, то сопротивление переносу заряда велико и наоборот. Соответствующие реакции называются высокополяризуемыми и псевдонеполаризуемыми. Высокополяризуемые реакции являются необратимыми, а псевдонеполаризуемые – псевдонеобратимыми. Для высокообратимых реакций,  $i_0 \geq 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> (например реакция выделения/разложения водорода на платиновом электроде в кислой среде,

осаждение/растворение меди), а для высоконеобратимых реакций обычно  $i_0 \leq 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> (например, выделение/восстановление кислорода, окисление метанола).

В другом предельном случае активационное перенапряжение превышает 20 мВ. При этих условиях плотность тока обратной реакции мала в сравнении с прямой реакцией. Поэтому уравнение для плотности тока как функции перенапряжения можно свести к виду:

$$i = i_0 \exp\left[-\frac{\alpha\eta F}{RT}\right], \quad (4.78)$$

или, записав его относительно  $\eta$ :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (4.79)$$

Это уравнение идентично выражению

$$\eta = a + b \ln i, \quad (4.80)$$

эмпирически полученному Тафелем. Параметры  $a$  и  $b$  называются параметрами Тафеля. Согласно этому уравнению, имеет место полупологафическая зависимость перенапряжения от плотности тока. В области Тафеля сопротивление переносу заряда  $R_{nz}$  дается выражением:

$$R_{nz} = \frac{d\eta}{di} = \frac{b}{i}, \quad (4.81)$$

т. е. в этой области сопротивление уменьшается при увеличении тока.

## 4.6. Другие типы перенапряжений и их влияние на зависимость плотности тока от потенциала

### 4.6.1. Диффузионное перенапряжение

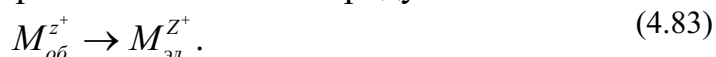
До сих пор мы рассматривали только реакции переноса заряда, происходящие на границе раздела электрод–электролит. При этом предполагалось, что перенос частиц, участвующих в реакции к наружному слою Гельмгольца и от него, не представляет трудности. Это предположение верно для некоторых электрохимических реакций, реакций в некоторых топливных элементах, особенно при низких и умеренных плотностях тока. Однако, когда концентрация реагентов низка, что особенно проявляется для газов с низкой растворимостью в электролите (например, водород или кислород), начинает проявляться ограничение скорости процесса, связанное с медленной доставкой частиц из объема электролита к наружной поверхности Гельмгольца, где проходит реакция переноса заряда. Если в реакцию вовлечены ионы, то одним из эффектов, ограничивающих скорость реакции, является диффузия, лимитирующая их поступление в зону реакции из объема электролита. На скорость движения ионов по направлению к электроду или от него

влияет электрическое поле. Кроме того, лимитирующим фактором может стать конвективный перенос, возникающий из-за разности плотностей в разных областях электролита. Неоднородность плотности, в свою очередь, возникает из-за разницы температуры или концентрации. Если предпринять усилия по устранению влияния конвекции, то основным лимитирующим фактором станет диффузия. Диффузия в электрохимии – это аналог теплопереноса в твердых телах, жидкостях или газах.

Рассмотрим связь плотности тока с перенапряжением в электрохимических реакциях, скорость которых лимитируется скоростью диффузии реагентов из объема электролита к поверхности раздела. Рассмотрим реакцию, которая происходит на плоском электроде:



Предположим также, что кинетика этой реакции определяется скоростью одномерной диффузии реагента  $M^{z+}$  к электроду:



Индексы «об» и «эл» означают объем электролита и границу раздела, где происходит реакция. Согласно теории массопереноса, диффузионный поток  $Q$ , согласно первому закону Фика равен:

$$Q = -D \frac{dC}{dx}, \quad (4.84)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии, а  $C$  – концентрация. Для того чтобы оценить градиент концентрации, Г.В. Нернст и С. Мерриам предложили концепцию диффузионного слоя вблизи электрода, в котором концентрация частиц реагента меняется линейно с расстоянием. Было также предположено, что за пределами диффузионного слоя концентрация реагента постоянна. Из экспериментов следует, что толщина диффузионного слоя  $\delta$  составляет около  $5 \cdot 10^{-2}$  см. Используя модель Нернста–Мерриама, уравнение (4.84) для диффузионного потока можно модифицировать следующим образом:

$$Q = -D \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = D \frac{C_{об} - C_{эл}}{\delta}, \quad (4.85)$$

где  $C_{об}$  и  $C_{эл}$  – концентрации частиц в объеме электролита и на границе раздела, соответственно. В стационарном состоянии диффузионный поток должен быть равен скорости переноса заряда в электрохимической реакции. Поскольку диффузионный поток  $Q$  измеряется в моль/см<sup>2</sup>, а для осуществления реакции переноса необходимо  $z$  электронов, то плотность тока в условиях диффузионного ограничения равна:

$$i = DzF \frac{C_{об} - C_{эл}}{\delta}, \quad (4.86)$$

Отметим, что размерность коэффициента диффузии  $D$  – см<sup>2</sup>/с. При увеличении плотности тока градиент концентрации в диффузионном слое становится больше и достигает максимума, когда стационарная концентрация реагента на поверхности раздела становится равной нулю. При этом все  $M^{z+}$  ионов, достигающих границы раздела, вступают в реакцию переноса заряда. Уравнение для предельной плотности тока  $i_{np}$  запишется в виде:

$$i_{np} = DzF \frac{C_{об}}{\delta}. \quad (4.87)$$

Используя уравнения (4.86) и (4.87), можно выразить плотность тока как функцию  $i_{np}$ ,  $C_{об}$  и  $C_{эл}$ :

$$i = i_{np} \left( 1 - \frac{C_{эл}}{C_{об}} \right). \quad (4.88)$$

Чтобы выразить плотность тока как функцию потенциала для реакции с лимитирующей диффузионной стадией, необходимо сделать допущение, что реакция переноса заряда протекает быстро, т. е. квази-обратно и практически равновесно. При этих условиях можно использовать уравнение Нернста для потенциала  $V$  на границе раздела электрод–электролит. Когда  $i = 0$ , концентрация реагента  $M^{z+}$  на границе раздела такая же, как в объеме электролита:  $C_{эл} = C_{об}$ . Тогда

$$V_{i=0} = V_r^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{об}, \quad (4.89)$$

где  $V_r^0$  – обратимый потенциал электрода. При плотности тока  $I$  концентрация реагента на электроде равна  $C_{эл}$ , поэтому:

$$V_{i=i} = V_r^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{эл}. \quad (4.90)$$

Индексы  $i = 0$ ,  $i = i$  у  $V$  означают потенциал электрода при равновесных условиях и при протекании тока с плотностью  $i$  для каждой электрохимической реакции, соответственно. Можно ввести понятие диффузионного перенапряжения  $\eta_D$ , которое задается следующим выражением:

$$\eta_D = V_{i=i} - V_{i=0} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{эл}}{C_{об}}. \quad (4.91)$$

Подставляя (4.89) – (4.91) в (4.88), можно получить зависимость плотности тока от потенциала для реакции с лимитирующей диффузионной стадией:

$$i = i_{np} \left( 1 - \exp \frac{z\eta_D F}{RT} \right). \quad (4.92)$$

Когда диффузионное перенапряжение  $\eta_D$  мало (меньше 20 мВ), экспоненциальный член может быть линеаризован и зависимость плотности тока от  $\eta_D$  упростится:

$$i = -\frac{i_{np}\eta_D F}{RT}. \quad (4.93)$$

Причина того, что в правой части выражения (4.93) стоит минус в том, что это катодная реакция и  $\eta_D$  имеет отрицательное значение.

Типичная зависимость плотности тока от потенциала для реакции с лимитирующей диффузионной стадией приведена на рис. 4.15.

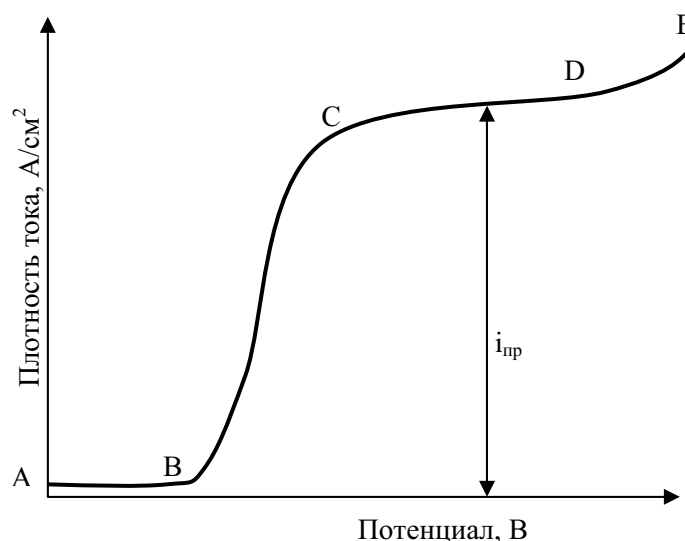


Рис. 4.15. Зависимость плотности тока от потенциала для реакции с лимитирующей диффузионной стадией

Зависимость на участке АВ соответствует активационному перенапряжению. Часть ВС – это линейная область, соответствующая омическому перенапряжению, которое будет рассмотрено ниже. CD – это область ограничения плотности тока, в которой ток практически не изменяется при увеличении потенциала. В точке D начинают протекать другие электрохимические реакции с более отрицательным обратимым потенциалом, поэтому на участке DE плотность тока опять начинает расти.

Коэффициент диффузии для большинства частиц, принимающих участие в электрохимических реакциях имеет величину порядка  $10^{-5}$   $cm^2/s$  при комнатной температуре. Диапазон изменения растворимостей реагентов электрохимических реакций очень велик. Однако для реагентов реакций, протекающих в топливных элементах, таких как водород, кислород и некоторые другие газы, растворимость при комнатной температуре составит только порядка  $10^{-4}$  моль/л. Используя эти значения в урав-

нении (4.87), можно оценить предельную плотность тока электроокисления водорода или электровосстановления кислорода на плоских электродах величиной  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>. Это очень низкая величина, поэтому, для увеличения площади реакционной зоны в топливных элементах используются пористые газодиффузионные электроды, в которых доставка реагентов к электроактивной зоне осуществляется радиальной диффузией. В этом случае, для диффузии в порах или к сферическим частицам, предельная плотность тока  $i_{np} = DzFC/r$ , где  $r$  – радиус поры или сферической частицы. В микропорах или на наночастицах предельная плотность тока может быть существенно увеличена.

#### 4.6.2. Реакции с активационным и диффузионным перенапряжением

В предыдущих параграфах мы рассмотрели по отдельности реакции с активационной лимитирующей стадией и с диффузионной лимитирующей стадией. Однако в реальных условиях существует область плотностей тока, в которой играют роль оба этих фактора. Для реакции (4.55) в условиях активационной лимитирующей стадии, зависимость плотности тока от потенциала дается выражением (4.74). При получении этого выражения предполагалось, что концентрация реагентов и продуктов на границе раздела и в объеме электролита одинакова. Но при больших плотностях тока, особенно для реагентов и/или продуктов, имеющих малую растворимость, это предположение может оказаться неверным, поскольку на ход реакции начнет оказывать влияние медленный массоперенос. При таких условиях уравнение (4.74) может быть модифицировано к виду:

$$i = i_0 \left[ \frac{C_{O,эл}}{C_{O,об}} \exp \frac{-\beta\eta F}{RT} - \frac{C_{R,эл}}{C_{R,об}} \exp \frac{(1-\beta)\eta F}{RT} \right], \quad (4.94)$$

где  $\eta$  – активационное перенапряжение, а диффузионное перенапряжение скрыто в членах  $C_{O,эл}/C_{O,об}$  и  $C_{R,эл}/C_{R,об}$ . Принимая во внимание, что совместное проявление активационного и диффузионного перенапряжений имеет место при повышенных значениях активационного перенапряжения, можно переписать выражение без использования неизвестного  $C_{эл}$ . Поскольку при больших активационных перенапряжениях скорость обратной реакции пренебрежимо мала, уравнение (4.94) упростится:

$$i = i_0 \frac{C_{O,эл}}{C_{O,об}} \exp \frac{-\beta\eta F}{RT}. \quad (4.95)$$

Вводя выражение для  $C_{O,эл}/C_{O,об}$  из (4.88) в (4.95), получим:

$$i = i_0 \left( 1 - \frac{i}{i_{np}} \right) \exp \frac{-\beta \eta F}{RT}, \quad (4.96)$$

тогда

$$\eta = -\frac{RT}{\beta F} \ln \frac{i i_{np}}{i_0 (i_{np} - i)}. \quad (4.97)$$

В уравнении (4.96) можно выделить член:

$$i_{ак} = i_0 \exp \frac{-\beta \eta F}{RT}, \quad (4.98)$$

который будет определять ток при отсутствии диффузионного перенапряжения. Тогда можно записать:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{ак}} + \frac{1}{i_{np}}, \quad (4.99)$$

Это обратное соотношение позволяет интерпретировать активационную и диффузионную стадии как реакции, протекающие последовательно, и имеющие, соответственно, активационное и диффузионное сопротивление.

### 4.6.3. Омическое перенапряжение

Омическое перенапряжение проявляется при прохождении электрического тока и возникает в электрохимической ячейке благодаря электрическому сопротивлению движению ионов от одного электрода к другому. Электрохимическая ячейка аналогична электрической цепи с источником питания и резисторами, включенными последовательно и параллельно. В случае электрической цепи электрическое сопротивление возникает при переносе электронов через резисторы. В обоих случаях падение потенциала на сопротивлении (ионном, как в электрохимической ячейке, или электронном, как в электрической цепи) линейно зависит от величины протекающего через сопротивление тока. В электрохимической ячейке электрод сравнения может быть помещен очень близко к катоду или аноду для того, чтобы измерить потенциал относительно электрода сравнения. Этот потенциал будет все еще включать в себя омическое падение между тестируемым электродом и электродом сравнения, возникающее при протекании тока между катодом и анодом, но не полное электрическое сопротивление электролита между катодом и анодом. Было установлено, что омическое перенапряжение в основном связано с ионной компонентой. Некоторую добавку в омическое сопротивление дают также электронные сопротивления электродов и токоподводов. В случае металлических электродов этими потерями можно пренебречь. Однако, если на поверхности электродов образуются диэлектрические пленки, или электроды выполнены из полупроводниковых материалов, в цепи может появиться достаточ-



но высокое электронное сопротивление. Для того, чтобы точнее измерить активационное перенапряжение, используются методы переходных процессов (метод обрыва тока, метод измерения импеданса на переменном токе). С учетом падения напряжения на омическом сопротивлении, уравнение Тафеля модифицируется к виду:

$$i = i_0 \exp \frac{\alpha F (\eta - \eta_{ом})}{RT}, \quad (4.100)$$

где  $\eta$  и  $\eta_{ом}$  – измеренные общее и омическое перенапряжения, соответственно. Омическое сопротивление электролита может быть выражено как:

$$R_{эл} = \rho \frac{l}{A}, \quad (4.101)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление электролита;  $l$  – расстояние от электрода сравнения до электрода;  $A$  – площадь сечения электродов. Заметим также, что  $\rho = 1/k$ , где  $k$  – удельная проводимость электролита.

#### 4.7. Электрокатализ

Электрокаталитические явления занимают важное место в электрохимических реакциях. Электроды играют роль катализатора, будучи донором электронов для катодных реакций или акцептором электронов для анодных реакций. Так же как и в каталитических гетерогенных химических реакциях на поверхностях раздела газ/твердое тело, жидкость/твердое тело, катализатор ускоряет стадии адсорбции/десорбции промежуточных продуктов реакции. Электрокатализ играет существенную роль в электрохимических реакциях газовой выделения и газопотребления, электроорганических реакциях, биоэлектрохимических реакциях. Вероятно, наиболее исследованными являются электрохимические реакции – это реакции выделения кислорода и водорода при электролизе воды и обратная реакция окисления водорода в топливном элементе. Электроорганический синтез и электроокисление органических топлив (метанола и этанола) также исследован достаточно глубоко.

Электрокаталитические явления играют ключевую роль в исследованиях реакций, протекающих в топливных элементах, в особенности, в низкотемпературных – топливных элементах со щелочным электролитом (ЩТЭ), твердополимерным электролитом (ТПТЭ). Но влияние электрокатализа оказывается значимым для скорости анодных и катодных реакций и в среднетемпературных топливных элементах – расплавно-карботатных (РКТЭ), и даже в высокотемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ).

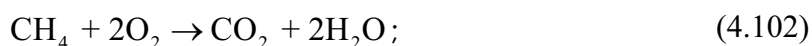
Электрокаталитические процессы близки к процессам гетерогенного катализа, но есть одно принципиальное отличие: на одной или нескольких стадиях полной электрокаталитической реакции осуществля-

ется окончательный перенос электрона через границу раздела, чего нет в гетерогенном катализе. Следует отметить, что и в некоторых гетерогенных каталитических реакциях перенос электрона происходит, однако суммарный поток электронов через границу раздела фаз равен нулю. Таким образом, потенциал на границе раздела есть переменная в выражении для константы скорости электрокаталитической реакции. Электрокатализ может повышать или понижать константу скорости реакции, изменять путь протекания реакции, лимитирующие стадии многостадийной реакции.

Поскольку большинство электрохимических реакций имеют экспоненциальную зависимость плотности тока от потенциала, то изменением потенциала можно увеличивать скорость некоторых реакций на один–два порядка на том же самом катализаторе при постоянной температуре. В случае гетерогенных каталитических реакций изменения скорости можно добиться только повышением температуры и концентрации реагентов. Конечно, повышение температуры и концентрации повышает скорость и электрокаталитических реакций.

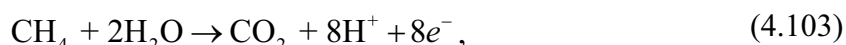
Достаточно большое количество химических реакций может быть осуществлено также электрохимическим путем. Например, сжигание метана до воды и углекислого газа может быть осуществлено химически на катализаторе при достаточно высоких температурах или электрохимически при относительно низких температурах:

химическая реакция:



электрохимическая реакция:

на аноде



на катоде



Полная реакция, проходящая электрохимическим путем, запишется так же, как химическая (4.102). Но достоинством электрохимического пути является то, что в дополнение к химическим продуктам и теплу происходит прямая генерация электричества.

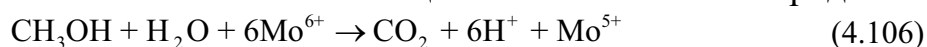
С использованием электрокатализа возможно селективное проведение реакций окисления и восстановления при различных уровнях потенциала на границе раздела электрод–электролит на тех же самых электродах, при той же температуре. Простейшим примером являются реакции на платиновых электродах в водной среде. При потенциале ниже 0,0 В (относительно стандартного водородного электрода) происходит реакция выделения водо-

рода. При потенциалах около 0,8 В начинается формирование оксида на электроде, а при напряжениях выше 1,5 В начинается выделение кислорода.

Электроокисление метанола имеет высокое перенапряжение даже на наиболее активных электрокатализаторах, таких как Pt, Pt–Ru. В метанольных топливных элементах перенапряжение достигает 400 мВ при плотностях тока 300 мА/см<sup>2</sup> и температуре 80 °С. Однако ход реакции может быть изменен с существенным ее ускорением при использовании редокс-систем. Как пример можно привести электроокисление частиц Mo<sup>5+</sup> (присутствующих в электролите) на границе раздела до Mo<sup>6+</sup> по следующей реакции:



и химическое окисление метанола частицами Mo<sup>6+</sup> вблизи электрода:



Одной из проблем гетерогенного катализа является отравление поверхности катализатора промежуточными продуктами реакции, побочными продуктами, или примесями. Проблема отравления катализатора возникает и в электрокаталитических реакциях, особенно в реакциях с участием органических реагентов и при наличии примесей, таких как СО. В случае химических каталитических реакций для регенерации катализатора приходится периодически останавливать процесс и прогревать катализатор. В электрохимической ячейке регенерировать катализатор можно путем периодического приложения электрических импульсов, чтобы окислить органические загрязнения или восстановить формирующиеся на поверхности пленки (например, оксидные).

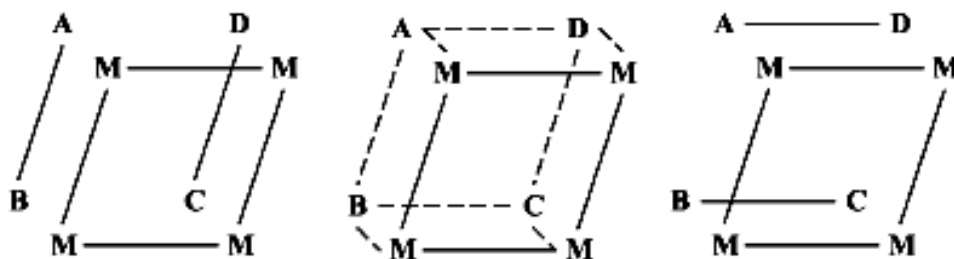


Рис. 4.16. Последовательность шагов гетерогенной каталитической реакции (5.147) на металлическом катализаторе (M – атомы металла)

В катализе большую роль играют геометрические факторы катализатора: структурные и морфологические особенности поверхности, ориентация кристаллов, параметры решетки, наличие дефектов, размер частиц. Гипотеза о влиянии геометрических факторов катализатора на скорость реакций была высказана А. Баландиным. Согласно этой гипотезе, реагенты и/или промежуточные продукты должны быть достаточно

сильно адсорбированы на поверхности для ускорения реакции, но не настолько сильно, чтобы замедлить скорость последующих стадий реакции. Согласно Баландину, связи между атомами в адсорбированной на поверхности катализатора молекуле ослабевают, деформируются и в предельном случае могут разорваться, как представлено на рис. 4.16 для реакции типа:



Каталитическая активность зависит от структуры решетки и расстояния между атомами в ней. Гипотеза Баландина подтвердилась, когда было обнаружено, что реакция гидрогенизации бензола и ее обратная реакция протекают существенно быстрее на катализаторах с гранецентрированной или плотно упакованной гексагональной решеткой, чем на катализаторе с центрированной кубической решеткой. Для случая электрокатализа было показано, что реакция выделения водорода имеет плотность тока обмена выше, если происходит на кристаллической плоскости (111), чем на кристаллической плоскости (100). Причина того, что кристаллические дефекты влияют на ход каталитической и электрокаталитической реакций в том, что свободная энергия адсорбции реагентов и промежуточных продуктов реакции на дефектах типа грани, узлы, ступеньки, выше, благодаря тому, что они имеют большее число окружающих атомов, чем на плоской поверхности. Размер частиц и междоузельное расстояние также играют существенную роль в гетерогенном катализе и электрокатализе. Например, скорость восстановления водорода в фосфорно-кислотном топливном элементе имеет практически постоянное значение для частиц Pt катализатора с размерами от 20 до 30 нм, но заметно снижается при уменьшении размера частиц катализатора. Точечные дефекты (вакансии и включения) также влияют на каталитическую активность. Например, скорость электролитического выделения водорода выше на железном электроде, содержащем 0,2 % углерода, чем на чистом железе с примесями менее 0,01 % . А линейные дефекты (дислокации) не влияют на скорость реакций в топливных элементах.

Гетерогенные каталитические реакции и электрокаталитические реакции неизбежно содержат в общей реакции стадию адсорбции/десорбции. Уже достаточно давно, вначале для гетерогенного катализа, а затем и для электрокатализа, было показано, что наиболее активными катализаторами являются переходные металлы и их сплавы. Между катализатором и реагентом (промежуточным продуктом) образуется ковалентная связь, которая является относительно прочной, в отличие от физической адсорбции молекул водорода или кислорода на поверхности. Эта связь должна быть достаточно сильной, чтобы ускорить образование промежу-

точных продуктов реакции, но не настолько сильной, чтобы оказывать замедляющее влияние на последующую десорбцию. Есть два свойства атомов, связанных с их электронной структурой и определяющих каталитические свойства металлов: вакансии  $d$ -орбиталей (относительный параметр – процент заполнения  $d$ -орбиталей) и работа выхода из металла. Переходные металлы имеют неспаренные  $d$ -электроны и их количество может меняться от одного до десяти (напомним, что имеется  $5d$ -орбиталей в двух длинных периодах периодической таблицы).

Железо, кобальт и никель имеют 4, 3 и 2 неспаренных  $d$ -электрона соответственно. Но это справедливо, если атомы находятся в газовой фазе. Однако, ситуация существенно изменяется, если атомы находятся в металле. В этом случае происходит перекрытие  $d$ -уровня с вышележащим  $s$ -уровнем. Для упомянутых выше металлов – это  $3d$ - и  $4s$ -уровни. Переход электронов на более высокие орбитали (с  $3d$  на  $4s$ ) играет важную роль в образовании связей в металлах. В свою очередь, для переходных металлов четвертого периода (первого длинного периода таблицы)  $4s$ -уровни могут перекрываться с  $4p$ -уровнями, и электронная структура этих металлов в твердом состоянии включает  $3d$ -,  $4s$ - и  $4p$ -состояния. Таким образом возникает  $dsp$ -гибридизация. Параметр занятости  $d$ -орбиталей ( $d$ -параметр) определяет степень  $dsp$ -гибридизации.

Каталитические реакции в качестве промежуточных стадий включают стадии адсорбции/десорбции через ковалентные связи. Для таких связей катализатор играет роль или донора, или акцептора электронов для адсорбированных атомов или молекул. Для адсорбционных реакций более предпочтительны металлы с большим количеством неспаренных электронов, для десорбционных реакций – с меньшим количеством.

Другим важным фактором, определяющим электрокаталитические свойства, является работа выхода электрона ( $\phi$ ) из металла. Работа выхода определяется как энергия, необходимая для перемещения электрона из объема металла в точку вне его. Хотя работа выхода является свойством объема металла, она, в значительной мере, определяется поверхностью, поскольку перенос электрона из объема металла в точку вблизи его поверхности предполагает переход электрона через границу раздела металл/вакуум.

Для переходных металлов работа выхода возрастает с увеличением параметра занятости  $d$ -орбиталей, поскольку при увеличении  $d$ -параметра число неспаренных электронов уменьшается, что делает более трудным извлечение электрона из металла. С точки зрения катализа можно сказать, что энтальпия адсорбции частиц уменьшается с увеличением  $d$ -параметра и с увеличением работы выхода.

Еще одним фактором, важным для понимания процессов гетерогенного катализа и электрокатализа, является электроотрицательность элемента ( $\chi$ ). Поулинг предложил следующее эмпирическое соотношение для энергии связи  $D_{M-H}$  атома водорода H, адсорбированного на поверхности металла M:

$$D_{M-H} = 0,5(D_{M-M} + D_{H-H}) + 23,06(\chi_M - \chi_H)^2, \quad (4.108)$$

где  $D_{M-M}$  и  $D_{H-H}$  – энергии диссоциации связи двух соседних атомов металла и атомов молекулы водорода;  $\chi_M$  и  $\chi_H$  – электроотрицательности атомов металла и водорода, соответственно.

#### 4.8. Контрольные вопросы к главе 4

1. Для объяснения структуры двойного слоя на границе раздела электрод–электролит было предложено несколько моделей: от модели Гельмгольца до водно-дипольной модели. Выделите отличительные особенности этих моделей двойного слоя.
2. Какое главное отличие в структуре двойного слоя на границах раздела металл–электролит и полупроводник–электролит? Каковы общие черты области пространственного заряда в полупроводнике и области диффузионного слоя в электролите?
3. Что такое изотерма адсорбции? Как эти изотермы влияют на структуру двойного слоя в случае специфической адсорбции ионов?
4. Вычислите массу меди, осажденной на катоде в реакции электролиза сульфата меди, проводимой в течение 100 часов при токе 1000 А. Какая анодная реакция протекает при осаждении меди на катоде?
5. Используя таблицу стандартных электрохимических потенциалов, определите стандартный обратимый потенциал для: электролиза воды; электролиза хлорида натрия, для случая, когда продуктами являются хлор, водород и гидроксид натрия; метанол-кислородного топливного элемента.
6. В процессе коррозии железа протекает анодная реакция  $Fe_m \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$  и катодная реакция с образованием водорода или восстановлением кислорода. Вычислите коррозионный потенциал  $V_m$  и плотность тока коррозии, предполагая, что: 1)  $i = (V_r - V)[F/RT]i_0$  для реакции растворения железа и  $i_0 = 0,1 \text{ А/см}^2$ ; 2)  $I = -(V - V_r)[F/RT]i_0$  и  $i_0 = 1 \text{ мА/см}^2$ ; 3)  $i = i_0 \exp(V - V_r)$  для реакции восстановления кислорода.
7. Вычислите стандартный обратимый потенциал из изменения энергии Гиббса для следующих топливных элементов: 1) водород/кислород; 2) метанол/кислород; 3) этанол/кислород. Предполагается, что топливо окисляется полностью и продуктами реакций являются: вода для случая 1; оксид углерода и вода для случаев 2 и 3.

## 5. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### 5.1. Базовые электрохимические процессы

Прежде чем перейти к изучению характеристик основных типов топливных элементов, рассмотрим отличительные особенности трех базовых электрохимических технологий, к которым относятся: электрохимическое преобразование энергии (топливные элементы); электрохимическое накопление и хранение энергии (батареи и электрохимические конденсаторы) и электрохимический синтез. Эти три типа электрохимических технологий можно определить следующим образом:

1. Электрохимическое преобразование энергии – это реакции, самопроизвольно протекающие в электрохимическом реакторе, которые потребляют топливо и окислитель. В ходе этих реакций на аноде и катоде генерируется электричество, тепло и продукты реакции.

2. Электрохимическое накопление и хранение энергии может осуществляться, в основном, в двух типах электрохимических устройств: батареях и электрохимических конденсаторах. В свою очередь, батареи могут быть разделены на два типа: первичные и вторичные (перезаряжаемые) батареи. В случае первичных батарей, в ходе реакций между химическими реагентами и электродами (катодом и анодом), между электродами возникает разность потенциалов. При подключении электродов к внешней нагрузке, электрический ток генерируется самопроизвольно, за счет преобразования химической энергии реагентов в электрическую энергию. В случае вторичных батарей, энергия запасается в химических реагентах в ходе процесса зарядки батареи: окисления одних реагентов и восстановления других реагентов при пропускании через батарею электрического тока от внешнего источника. При подключении батареи к внешней нагрузке происходит обратный процесс: восстановление реагентов в окисленной форме и окисление реагентов в восстановленной форме. При этом во внешней цепи протекает электрический ток. Электрохимические конденсаторы действуют также как обычные твердотельные конденсаторы. Основным отличием является то, что площадь поверхности электродов (углерод, оксиды благородных

металлов, проводящие полимеры) у них значительно выше, чем у твердотельных конденсаторов.

3. Реакции электрохимического синтеза осуществляются в электрохимических ячейках с внешним подводом электрической энергии. Электрическая энергия, подводимая в ячейку, расходуется на химическое превращение реагентов в продукты реакции. Электроды в этих реакциях могут играть пассивную или активную роль.

Следует отметить, что эти три направления прикладной электрохимии имеют различные уровни развития и широту применения. Если электрохимический синтез и электрохимические батареи применяются повсеместно, то топливные элементы пока не нашли столь широкого применения, за исключением автономных источников питания для космических аппаратов. Электрохимические конденсаторы пока также находятся на начальной стадии развития.

Для лучшего понимания общих черт и различий между базовыми электрохимическими процессами, сведем их в таблицу (табл. 5.1). Потенциалы, при которых протекают реакции во всех этих процессах, определяются термодинамическими обратимыми потенциалами  $V_R$ . Для топливных элементов и электрохимических конденсаторов обратимые потенциалы находятся в диапазоне от 1,0 до 1,35 В. Для различных типов батарей диапазон шире: от 1,0 до 6,0 В (значение 6 В достигается в литий-фтористых аккумуляторах). Диапазон изменения  $V_R$  в реакциях электрохимического синтеза также широк: для реакций осаждения – растворения некоторых металлов от  $V_R$  может быть малым, а для производства лития и алюминия – большим. Причиной снижения эффективности в электрохимических ячейках являются потери на перенапряжение на границах раздела электрод–электролит, в активном слое электрода и в электролите. В случае низко- и среднетемпературных топливных элементов, например, ТЭ с твердым полимерным электролитом (ТПТЭ), метанольных ТЭ (МТЭ), щелочных ТЭ (ЩТЭ), фосфорно-кислотных ТЭ (ФКТЭ), наиболее существенными являются активационные перенапряжения. В области средних и высоких плотностей тока также могут стать значимыми омические и диффузионные перенапряжения. Поскольку рабочие температуры расплавно-карбонатных (РКТЭ) и твердооксидных (ТОТЭ) топливных элементов достаточно высоки, то активационные перенапряжения в этих ТЭ значительно ниже. Вследствие уменьшения изменения свободной энергии в реакции при увеличении температуры, значения активационных потерь для этих ТЭ составляют 0,1–0,2 В. Однако уже в области средних плотностей тока РКТЭ и ТОТЭ имеют относительно высокие омические и диффузионные перенапря-



жения. В этих типах ТЭ имеются также потери, которые определяются процентом утилизации реагентов.

Потери на активационное перенапряжение относительно малы в батареях, электрохимических конденсаторах и электросинтезе. Исключение составляют электрохимические реакции с участием реагентов в газовой фазе и реакции электроорганического синтеза. В этих процессах могут быть высокими омические потери. Потери на диффузионное перенапряжение относительно малы, но могут достигать заметных значений в реакциях с выделением и потреблением газа.

Большая площадь поверхности электродов (т. е. высокий коэффициент шероховатости, который определяется как отношение истинной площади поверхности к геометрической площади поверхности электрода) является принципиально важной для топливных элементов, некоторых батарей и электрохимических ячеек, в которых протекают реакции с участием газовой фазы. Приемлемым значением коэффициента шероховатости считаются величины от 50 до 100. Основной причиной для увеличения истинной площади электродов является минимизация активационного перенапряжения. Это увеличение достигается путем использования пористых электродов.

В табл. 5.2 сведены основные характеристики трех базовых электрохимических процессов. Дадим краткие пояснения к этой таблице. Обсуждение величин термодинамического обратимого потенциала было проведено выше. Все электрохимические процессы, исключая процессы в электрохимических конденсаторах, могут проходить в широком диапазоне температур, в зависимости от типа электрохимической ячейки. Диапазон плотностей рабочего тока также может изменяться в широких пределах, а в случае электрохимических конденсаторов может достигать очень больших значений, поскольку разряд конденсатора может осуществляться в течение очень короткого промежутка времени.

Потери на перенапряжение являются одной из основных причин снижения эффективности электрохимических процессов относительно теоретического значения. В большей степени это относится к топливным элементам, особенно к низко- и среднетемпературным, поскольку в них высоки активационные перенапряжения. Значения плотности мощности ( $\text{мВт/см}^2$ ) находятся примерно в одном диапазоне для всех процессов. Для батарей и электрохимических конденсаторов на короткие периоды могут быть получены значительно более высокие плотности мощности. Их удельная мощность ( $\text{Вт/кг}$ ), отдаваемая в короткие промежутки времени, также может быть очень высокой. Низкая удельная мощность топливных элементов объясняется достаточно большим ве-

сом топливных процессоров или накопителей водорода. По этой же причине достаточно низка плотность мощности (Вт/л) системы топливный элемент/накопитель водорода. Оптимизация этих параметров принципиально важна для электрохимических преобразователей и накопителей, в особенности для их применения на транспорте и для портативных источников энергии. То же самое можно сказать об удельной энергии (Вт·ч/кг). Проблема топливных элементов в том, что даже если удельные энергетические характеристики самой топливной ячейки могут быть по порядку величины выше, чем у электрохимических накопителей энергии, то вес топливного процессора или накопителя водорода таков, что удельные характеристики всей системы становятся ниже, чем у электрохимических батарей.

Время жизни электрохимических устройств наиболее полно исследовано для батарей. Оно высоко для никелевых, свинцово-кислотных и серебряно-цинковых батарей. Увеличение времени жизни топливных элементов является одной из ключевых проблем. Целью является достижение времени жизни 400 000 часов для систем генерации-когенерации энергии, т. е. для сборок топливных элементов. Это значение уже было продемонстрировано для 200 кВт фосфорно-кислотного ТЭ. Основными причинами деградации характеристик ТЭ являются проблемы коррозии и отравления электродов.

Значения удельной стоимости и эксплуатационных расходов, достигнутые к настоящему времени для батарей и аппаратов электросинтеза являются приемлемыми, чего нельзя сказать о топливных элементах и электрохимических конденсаторах. Удельная стоимость даже наиболее отработанного фосфорно-кислотного ТЭ составляет около 4000 \$/кВт, что в четыре раза выше, чем у традиционного преобразователя энергии, например, двигателя внутреннего сгорания.

## **5.2. Типы топливных элементов**

Топливный элемент – это электрохимическая ячейка, в которой вырабатывается электроэнергия за счет протекания окислительно-восстановительных реакций реагентов, непрерывно подводимых к электродам извне. Основными составляющими любого ТЭ являются пористые анод и катод и расположенный между ними электролит. К настоящему времени активно исследуются несколько типов ТЭ, отличающихся материалами электродов и электролита, рабочими температурами, видами используемого топлива. Основные типы ТЭ перечислены в табл. 5.3, а их краткое описание – в табл. 5.4.

Таблица 5.1

*Общие черты и различия между базовыми электрохимическими процессами*

Электрохимические источники энергии (топливные элементы)	Электрохимические накопители энергии			Электрохимический синтез
	Батареи		Электрохимические конденсаторы	
	Первичные батареи	Вторичные батареи		
Реакция протекает самопроизвольно	Реакция протекает самопроизвольно	Реакция протекает самопроизвольно в режиме разрядки и с внешним подводом электрической энергии в стадии зарядки	Реакция протекает самопроизвольно в режиме разрядки и с внешним подводом электрической энергии в стадии зарядки	Реакция протекает с внешним подводом электрической энергии
Расходуется топливо и окислитель	Расходуются химические реагенты	Зарядка: расходуется электричество, производятся реагенты	Зарядка: расходуется электричество, производятся реагенты	Потребляется электричество
Генерируется электричество	Генерируется электричество	Зарядка: генерируется электричество, расходуются реагенты	Разрядка: генерируется электричество, расходуются реагенты	Производятся химические продукты
Эффективность преобразования химической энергии в электрическую определяется термодинамическими обратимыми потерями на перенапряжение	Эффективность преобразования энергии определяется термодинамическими обратимыми потерями и омическим перенапряжением	Эффективность преобразования энергии определяется редокс-потенциалами реакций на положительном и отрицательном электродах	Эффективность определяется редокс-потенциалами реакций на положительном и отрицательном электродах	Эффективность определяется термодинамическими обратимыми потерями на перенапряжение
При малых плотностях тока превалирует активационное перенапряжение, при больших – диффузионное	Активационное перенапряжение существенно только в металл-воздушных батареях	Может быть существенным омическое перенапряжение	Может быть существенным омическое перенапряжение	Превалирует омическое перенапряжение
Катод – положительный, анод – отрицательный	Разрядка: катод – положительный Зарядка: катод – отрицательный	Разрядка: катод – положительный, анод – отрицательный Зарядка: катод – отрицательный, анод – положительный	Разрядка: катод – положительный, анод – отрицательный Зарядка: катод – отрицательный, анод – положительный	Катод – отрицательный, анод – положительный
Необходима большая площадь поверхности электродов (катализатора)				

Таблица 5.2

## Основные характеристики, применения и экономика базовых электрохимических процессов

Характеристика	Топливные элементы	Электрохимические накопители энергии		Электрохимический синтез
		батареи	Электрохимические конденсаторы	
Термодинамический обратимый потенциал ( $V_R$ ), В	1,2...1,35	1...6	1...1,5	1...6
Диапазон рабочих температур (Т), °С	0...1000	30...550	0...100	1...1000
Потери на перенапряжение				
Активационные	Высокие при низких и средних температурах	Низкие для большинства батарей	Низкие	Высокие для реакций с участием газов
Омические	Высокие при средних и высоких плотностях тока	Высокие для металл-воздушных батарей	От низких до высоких	Могут быть высокими
Диффузионные (потери массопереноса)	Высокие при высоких плотностях тока	Незначительные	Незначительные	Незначительные
КПД по напряжению, %	30...60	60...70	60...70	40...80
Плотность мощности (входной или выходной), мВт/см <sup>2</sup>	0,1...600	<0,1	2...10	100...500
Удельная мощность, Вт/кг	100...500	1...1000	100...1000	100...500
Плотность мощности, Вт/л	10...600	200...300	До 10000	
Удельная энергия, Вт·ч/кг	10...600	10...200	10...50	
Время жизни, лет	0,5...5	0,1...10	0,1...1	1...10
Удельная стоимость, \$	3000...10000/кВт	10...1000/кВт·ч	100...1000/кВт·ч	2000...5000/кВт
Эксплуатационные расходы, \$/кВт·ч	0,1...1	~0	~0	0,1...1
Применения	Источники питания для космических аппаратов. Генерация электроэнергии, когенерация, портативные источники с мощностью от 10 Вт до 10 МВт	Аккумуляторы для транспорта, источники питания для инст-румента, компьютеров, сотовых телефонов, часов и т. д.	Импульсная энергетика	Производство алюминия и щелочных металлов, электроорганический синтез, электролиз воды, защита от коррозии, пассивация, биоэлектрохимия

Таблица 5.3

## Основные типы топливных элементов

Тип ТЭ	$T_{\text{раб}}, ^\circ\text{C}$	Тип ионов	КПД, %
Щелочные (ЩТЭ)	25	$\text{OH}^-$	70
Твердополимерные (ТПТЭ)	80	$\text{H}^+$	40–60
Фосфорно-кислотные (ФКТЭ)	200	$\text{H}^+$	40
Расплавно-карбонатные (РКТЭ)	600	$\text{CO}_3^{-2}$	40
Твердооксидные (ТОТЭ)	900	$\text{O}^{-2}$	60

Таблица 5.4

## Краткое описание топливных элементов

ЩТЭ	<p>Электролит состоит из жидкого КОН, который циркулирует в пространстве между электродами. ЩТЭ использовались с середины 1960-х годов в космических программах, обеспечивая питанием электрические системы космических кораблей "Буран", "Шаттл" и др. Коммерческое применение их ограничено, т. к. они должны работать с чистыми водородом и кислородом (либо с кислородом воздуха, из которого удален углекислый газ)</p>
ТПТЭ	<p>В качестве электролита используется твердая полимерная мембрана, которая проводит водородные ионы (протоны) с анода на катод. Они обеспечивают высокую плотность тока, что позволяет уменьшать их вес, стоимость, объем и улучшать качество работы. Неподвижный твердый электролит упрощает герметизацию в процессе производства, уменьшает коррозию и обеспечивает долгий срок службы ТЭ. Эти ТЭ работают при низких температурах (ниже <math>100^\circ\text{C}</math>), что ускоряет запуск и реакцию на изменения потребности в электричестве. Они идеально подходят для транспорта и стационарных установок небольшого размера</p>
ФКТЭ	<p>Электролитом является бумажная матрица, насыщаемая фосфорной кислотой, также проводящей протоны. Это наиболее разработанные ТЭ. Они применяются в стационарных электрогенераторных устройствах в зданиях, гостиницах, больницах, аэропортах и электростанциях. ТЭ на фосфорной кислоте вырабатывают электричество с КПД более 40 % или около 85 % , если пар, который производит этот ТЭ, используется для совместного производства тепла и электричества</p>
РКТЭ	<p>Использует расплавленную смесь лития/калия (или лития/натрия) для проведения ионов карбоната от катода к аноду. Рабочая температура – приблизительно <math>650^\circ\text{C}</math>, что позволяет использовать топливо напрямую, без какой-либо дополнительной его подготовки, и никель в качестве катализатора. Их конструкция более сложна, чем конструкция ТЭ на фосфорной кислоте, из-за их более высокой рабочей температуры и использования расплава электролита. Им требуется существенное количество времени для того, чтобы они достигли рабочей температуры и смогли реагировать на изменения в потребности в электричестве, поэтому лучше всего они подходят для условий, где необходима постоянная подача больших количеств электроэнергии</p>
ТОТЭ	<p>В качестве электролита используется твердый керамический материал (стабилизированная иттрием окись циркония), которая проводит атомы кислорода от катода к аноду при высокой температуре – около <math>1000^\circ\text{C}</math>. Это позволяет им использовать относительно загрязненные виды топлива, например, получаемые при газификации угля. Энергетический КПД – около 60 % . Их относительно простая конструкция в сочетании с существенным количеством времени, необходимым для того, чтобы они достигли рабочей температуры и смогли реагировать на изменения в потребности в электричестве, делает их подходящими для больших и очень больших стационарных электрогенераторных установок и электростанций</p>

Рассмотрим работу топливного элемента на примере ТОТЭ (рис. 5.1). Ячейка ТОТЭ состоит из двух электродов (катода и анода) и твердого электролита. Электроды ТОТЭ являются пористыми, а электролит должен быть газонепроницаемым и иметь ионную проводимость.

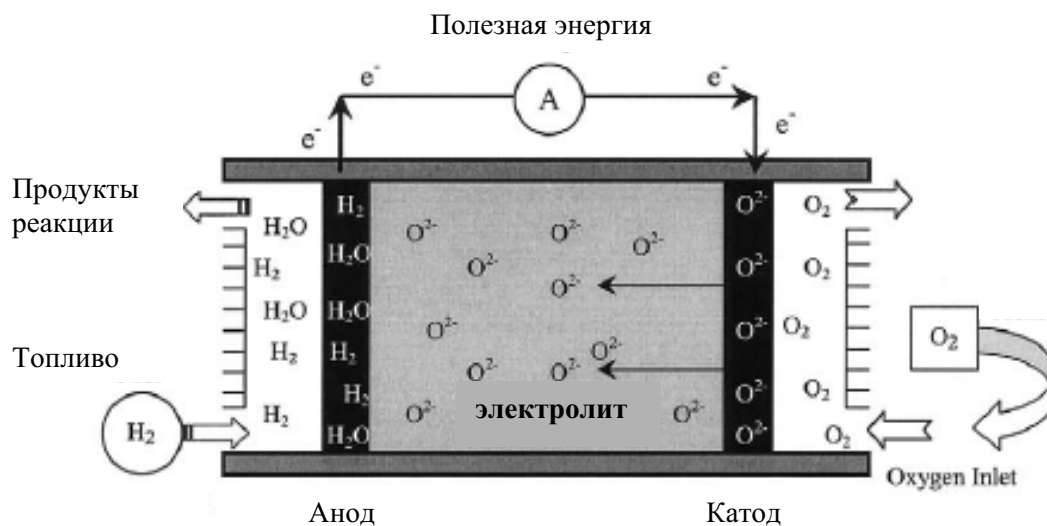
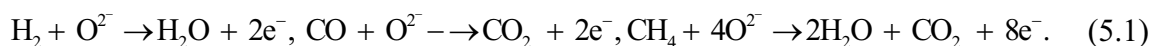


Рис. 5.1. Принцип работы ТОТЭ

В рабочем состоянии ячейка ТОТЭ нагрета до 700...1000 °С. Топливо (водород, синтез-газ, метан) подводится в ячейку со стороны анода. Молекулы топлива по порам анода проникают к границе анод–электролит, каталитически разлагаются с образованием атомов, которые, в свою очередь, взаимодействуют с ионами кислорода, входящими в кристаллическую решетку электролита в следующих реакциях:



Уменьшение концентрации кислорода в электролите вблизи границы анод–электролит приводит к возникновению градиента концентрации кислорода в электролите, поэтому через электролит возникает диффузионный поток ионов кислорода от катода к аноду. Окислитель (кислород, или воздух) подводится со стороны катода. Молекулы кислорода по порам катода проникают к границе катод–электролит, где каталитически разлагаются на атомы и встраиваются в решетку электролита в реакции:



Как можно видеть, в результате реакции (5.1) происходит освобождение электронов, а для протекания реакции (5.2) необходимо наличие свободных электронов. Поэтому, между катодом и анодом возникает разность потенциалов, и при наличии внешней электрической цепи между ними будет протекать ток. Напряжение холостого хода между катодом и анодом составляет примерно 1,1 В.

### 5.3. Термодинамика топливных элементов

#### 5.3.1. Стандартная свободная энергия и изменение энтальпии

Полная реакция в топливном элементе разделяется на две электрохимических полуреакции. Простейшая реакция, протекающая в ТЭ – это реакция электрохимического окисления водорода:



С термодинамической точки зрения, максимальная электрическая работа, которая может быть получена в этой реакции, соответствует изменению свободной энергии (доступной энергии в изотермическом процессе). Реакция 5.3 является самопроизвольной и термодинамически выгодной, поскольку свободная энергия продуктов меньше, чем свободная энергия реагентов. Изменение стандартной свободной энергии в реакции, протекающей в ТЭ, представляется выражением:

$$\Delta G = -nFV_R, \quad (5.4)$$

где  $\Delta G$  – изменение свободной энергии;  $n$  – число молей электронов, вовлеченных в реакцию;  $F$  – константа Фарадея. Если реагенты и продукты находятся в стандартных состояниях, т. е. при температуре 25 °С и давлении 1 атм, то уравнение 2 переписывается в виде:

$$\Delta G^0 = -nFV_R^0. \quad (5.5)$$

Для реакции (5.3)  $\Delta G = -229$  кДж/моль;  $n = 2$ ;  $F = 96500$  Кл/моль-эквив.; поэтому величина обратимого потенциала  $V_R = 1,29$  В.

Продуктом реакции является вода, которая может образовываться или в виде жидкости, или в виде пара. Соответственно, в реакциях будет выделяться различное количество теплоты. Высшая теплота сгорания (ВТС) соответствует случаю, когда вода образуется в виде жидкости; низшая теплота сгорания (НТС) – когда вода образуется в виде пара. Разница между высшей и низшей теплотой сгорания равна теплоте испарения образующейся в реакции воды.

Изменение энтальпии ( $\Delta H$ ) реакции, протекающей в ТЭ, отражает полную теплоту, выделяющуюся в реакции при постоянном давлении. Потенциал электрохимической ячейки, основанный на  $\Delta H$ , определяется как термонеutralный потенциал  $V_i$ :

$$\Delta H = -nFV_i. \quad (5.6)$$

Для реакции (5.3)  $V_i = 1,48$  В.

В табл. 5.5 представлены термодинамические параметры водород-кислородного ТЭ, работающего при стандартных условиях. В этой таблице также приведены значения теоретической эффективности ТЭ, для случаев высшей и низшей теплоты сгорания. Эти значения существенно выше, чем у тепловых электростанций.

Таблица 5.5

*Термодинамические параметры водородно-кислородного ТЭ*

Параметр	ВТС	НТС
Свободная энергия Гиббса, кДж/моль	-286	-242
Энтальпия, кДж/моль	-237	-229
Обратимый потенциал, В	1,23	1,18
Теоретическая эффективность, %	83	94

**5.3.2. Влияние температуры и давления на термодинамический обратимый потенциал  $V_R$** 

Согласно уравнению (5.4), обратимый потенциал  $V_R$  изменяется прямо пропорционально свободной энергии Гиббса. Влияние температуры и давления на величину свободной энергии изменяет и обратимый потенциал  $V_R$ . Поскольку

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5.7)$$

то изменение свободной энергии с температурой при постоянном давлении может быть выражено следующим образом:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S, \quad (5.8)$$

поскольку изменением  $\Delta H$  с температурой можно пренебречь. Подставляя (5.8) в (5.4) получим уравнение:

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{\partial \Delta G}{\partial T}, \quad (5.9)$$

используя уравнения (5.4) и (5.5), имеем:

$$\frac{\partial V_R}{\partial T} = \frac{\Delta S}{nF}. \quad (5.10)$$

Из предыдущего уравнения обратимый потенциал при любой температуре может быть вычислен через изменение энтропии реакции, протекающей в ТЭ. Обратимый потенциал может быть также выражен как функция давления в следующем виде:

$$V_P = V_{P_0} - \frac{1}{nF} \int_{P_0}^P \Delta V dP, \quad (5.11)$$

здесь  $V_P$  и  $V_{P_0}$  – это потенциалы при давлениях  $P$  и  $P_0$  соответственно, а  $\Delta V$  – изменение объема реакции. Когда в ТЭ идут реакции с реагентами и продуктами в газовой фазе (например, как в водородно-кислородном ТЭ), влияние давления оказывается существенным.

**5.3.3. Параметры реакций в некоторых типах ТЭ**

В предыдущих параграфах были проанализированы реакции в водородно-кислородном ТЭ, однако, существуют ТЭ, в которых протекают другие типы реакций. В табл. 5.6 включены термодинамические параметры реакций в ТЭ с несколькими типами топлив. Реакции, представленные в



табл. 5.6, производят и электрическую, и тепловую энергию. Максимальная полезная работа, получаемая из этих топлив, есть изменение свободной энергии реакции. Реакции протекают самопроизвольно, только когда изменение свободной энергии между продуктами и реагентами реакции есть величина отрицательная. Изменение энтальпии – это максимальная доступная тепловая энергия, тогда как изменение свободной энергии – максимально возможная полезная работа, которая может быть получена от системы. Понятие энтропии отражает меру разупорядоченности системы. В равновесных условиях (в условиях обратимости реакции) максимально возможная тепловая энергия равна  $T\Delta S$ .

Таблица 5.6

*Термодинамические параметры реакций в ТЭ*

Реакция	$-\Delta G^0$ , кДж/моль	$-\Delta H^0$ , кДж/моль	$n$	$V_R^0$ , В	$\partial V_R/\partial T$ , мВ/°С	$\partial V_R/\partial \ln P$ , мВ
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	237	285,6	2	1,23	-0,84	45
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	817,2	889,5	8	1,06	-0,31	15
$CH_3OH_{(ж)} + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	701,9	725,9	6	1,21	-0,13	5
$NH_3 + \frac{3}{4}O_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2O$	355,5	382,2	3	1,23	-0,31	25
$NH_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$	601,2	621,5	4	1,56	-0,18	15
$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	137,1	110,4	2	0,71	0,46	-15
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	394	393,1	4	1,02	0	0
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	256,9	282,7	2	1,33	-0,44	15

Как можно видеть из табл. 5.6, с учетом уравнения (5.7), изменение энтропии химической реакции может быть нулевым, положительным и отрицательным. Изменение энтропии химической реакции равно нулю, если число молей продуктов и реагентов в газовой фазе одинаково. В табл. 5.6 примером такой реакции является реакция  $C_{(т)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)}$ . Изменение энтропии реакции  $C_{(т)} + 1/2O_{2(г)} \rightarrow CO_{(г)}$  положительно, а реакции  $H_{2(г)} + 1/2O_{2(г)} \rightarrow H_2O_{(г)}$  – отрицательно.

#### 5.4. Кинетика электродных процессов

Напряжение холостого хода между катодом и анодом ячейки ТЭ определяется электрохимическими потенциалами и составляет примерно 1 В. Для практического использования такие низкие напряжения неприемлемы, поэтому приходится использовать последовательное соединение ячеек ТЭ в батарею (стек). На рис. 5.2 приведена схема батареи ТОТЭ планарной конструкции.

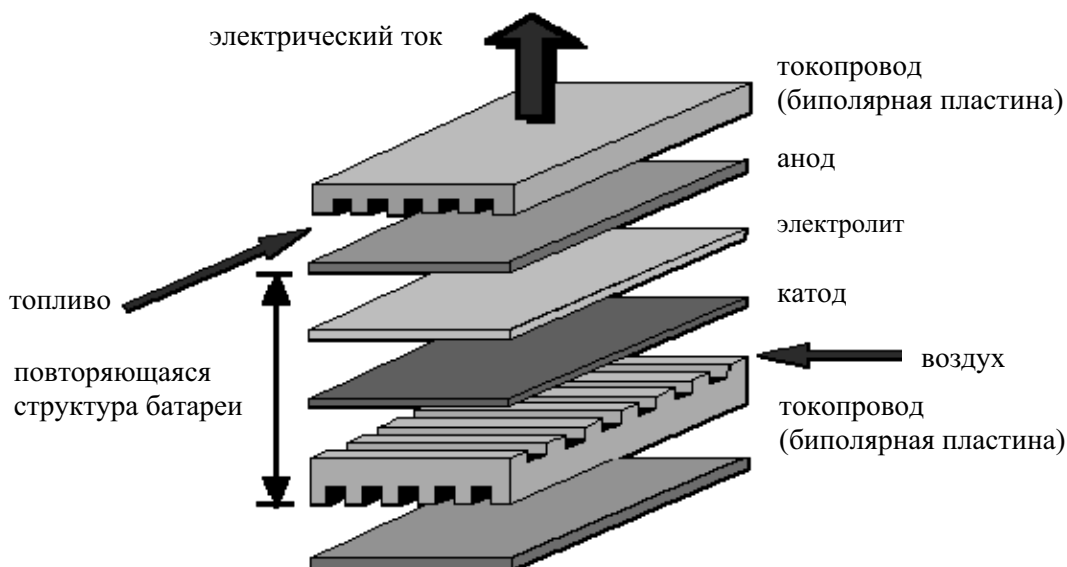


Рис. 5.2. Структура стека ТЭ планарной конструкции

Батарея ТЭ состоит из периодически повторяющейся структуры, включающей, собственно, топливную ячейку (анод–электролит–катод) и токопроводящую пластину, которая обеспечивает электрическое соединение анода предыдущей ячейки с катодом последующей. Эта пластина называется биполярной, она предназначена также для равномерной подачи реагентов к пористым электродам топливной ячейки.

Ключевым звеном ТЭ является одиночная ячейка. Именно ее характеристики, в частности зависимость выходного напряжения от плотности тока, определяют характеристики топливного элемента в целом. Однако даже небольшие отличия характеристик различных топливных ячеек в стеке могут приводить к проблемам в работе ТЭ. Поэтому сборка ячеек в батарею не сводится к простому последовательному их соединению. Необходимо решать задачи выравнивания температур ячеек, равномерного распределения реагентов, отвода продуктов реакции и т. д.

#### **5.4.1. Роль кинетики электродных процессов и электрокатализа на характеристики ТЭ**

Электродная кинетика играет важную роль в определении характеристик ТЭ. Последовательность электродных реакций в ТЭ включает следующие шаги:

- растворение газов-реагентов в электролите;
- диффузия растворенного газа к активной части электрода;
- адсорбция реагентов и/или промежуточных частиц, формируемых при диссоциативной адсорбции из электролита на поверхность электрода;

- перенос заряда от реагента или промежуточной частицы в электролит;
- диффузия частиц от электрода;
- перенос ионов проводимости от одного электрода к другому через электролит;
- передача электронов от одного электрода к другому через внешнюю цепь.

Потенциал  $V$  одиночной ячейки при работе ТЭ уменьшается из-за потерь на перенапряжения на аноде, катоде и в электролите, т. е. потенциал ячейки можно выразить уравнением:

$$V = V_R - \eta_{\text{акт,ан}} - \eta_{\text{акт,кат}} - \eta_{\text{ом}} - \eta_{\text{конц,ан}} - \eta_{\text{конц,кат}}, \quad (5.12)$$

где  $V_R$  – обратимый потенциал;  $\eta_{\text{акт,ан}}$ ,  $\eta_{\text{акт,кат}}$ ,  $\eta_{\text{ом}}$ ,  $\eta_{\text{конц,ан}}$ ,  $\eta_{\text{конц,кат}}$  – активационные перенапряжения на аноде и катоде, омическое перенапряжение и концентрационные перенапряжения на аноде и катоде, соответственно. Поскольку в ТЭ всегда используются пористые газодиффузионные электроды, то электродные реакции происходят в трехмерной реакционной зоне электродов. Это усложняет теоретическое описание кинетики электродных процессов в реальных ТЭ.

#### 5.4.2. Зависимость потенциала от плотности тока

Реально достигаемая эффективность ТЭ на 30...40 % ниже, чем теоретическое значение из-за наличия потерь на перенапряжение. Типичная зависимость потенциала ячейки ТЭ от плотности тока представлена на рис. 5.3.

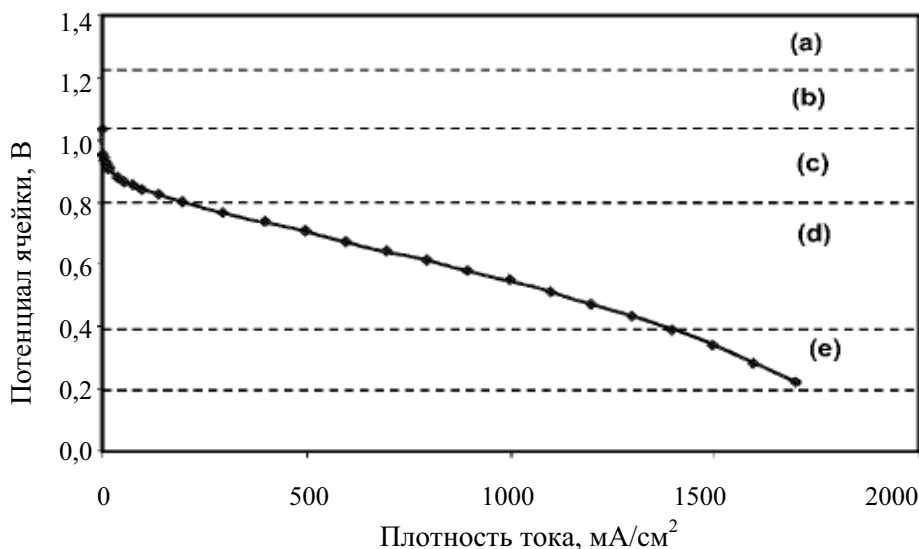


Рис. 5.3. Типичная зависимость потенциала ячейки ТЭ от плотности протекающего через нее тока для водородно-кислородного ТПТЭ, работающего при температуре 80 °С и давлении 3 атм

Область (a) соответствует изменению энтропии реакции. Напряжение холостого хода ячейки уже несколько ниже теоретического значения 1,23 В, вычисленного из изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$ , благодаря частичному окислению платины на кислородном электроде и проникновению молекул водорода на катод (b). В области (c) происходит рост активационного перенапряжения на кислородном электроде из-за медленности реакции восстановления кислорода в низко- и средне-температурных ТЭ. Область (d), в основном, определяется омическими потерями, но также имеется вклад активационного перенапряжения на кислородном и водородном электродах. В области (e) основной вклад в снижение потенциала ячейки вносит перенапряжение массопереноса с добавками омического и активационного перенапряжений.

## 5.5. Анализ характеристик топливного элемента

### 5.5.1. Потенциал ячейки

Аналитическое выражение, наилучшим образом описывающее поведение ТПТЭ в широком диапазоне плотностей токов, записывается следующим образом:

$$V = V_0 - b \ln(i) - Ri - m \exp(ni), \quad (5.13)$$

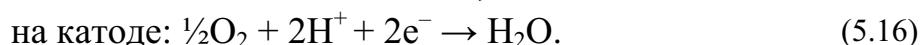
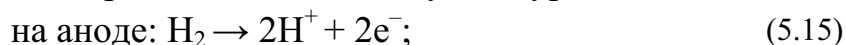
где

$$V_0 = V_R + b \ln(i_0). \quad (5.14)$$

В (5.14)  $b$  – параметр Тафеля;  $i_0$  – плотность тока обмена для реакции восстановления водорода;  $R$  – параметр, в основном определяемый омическим сопротивлением с малыми добавками сопротивления переносу заряда в анодной реакции и сопротивления электродов, а  $m$  и  $n$  – параметры, обеспечивающие полуэкспоненциальное уменьшение потенциала ячейки при увеличении плотности тока за счет перенапряжения массопереноса.

### 5.5.2. Эффективность

Источник электроэнергии с топливными элементами примерно в 2 раза эффективнее традиционных тепловых электростанций, поскольку их работа не ограничена циклом Карно. Основной реакцией в большинстве типов ТЭ является образование воды в двух полуреакциях:



Реальная эффективность ТЭ ниже теоретического значения вследствие наличия активационного, омического и диффузионного перенапряжений. Но даже в идеальном процессе не вся энергия реакций (5.15) и (5.16) может быть конвертирована в электрическую энергию. Имея в ви-

ду, что  $\Delta H$  – полная доступная энергия процесса, а  $\Delta G$  – энергия, которая теоретически может быть конвертирована в электрическую, теоретическую или обратимую, эффективность реакции можно записать в виде:

$$\varepsilon_R = \Delta G / \Delta H. \quad (5.17)$$

Для низшей и высшей теплоты реакции эффективность соответственно равна 94 % и 83 %. Высокотемпературные ТЭ, такие как РКТЭ, ТОТЭ, имеют незначительную величину активационного перенапряжения в силу высокой скорости электродных реакций при высоких температурах. Основные потери на перенапряжение в РКТЭ и ТОТЭ связаны с ионным сопротивлением электролита и ограничением массопереноса.

Эффективность ТЭ по напряжению дается выражением:

$$\varepsilon_V = V(i) / V_R, \quad (5.18)$$

где  $V(i)$  – потенциал ячейки при данной плотности тока ( $i$ ). Еще одной величиной, характеризующей работу ТЭ, является эффективность использования топлива, определяемая как

$$\varepsilon_f = i_0 / i_t, \quad (5.19)$$

где  $i_0$  – измеряемый ток, соответствующий реальной степени окисления топлива;  $i_t$  – значение тока, которое было бы получено при полном окислении топлива на аноде. Величина эффективности использования топлива меньше 100 % из-за неполного окисления топлива и проникновения части его напрямую на катод, где оно окисляется химическим путем. Проблема проникновения топлива на катод особенно актуальна в ТЭ, в которых в качестве топлива используется метанол. Метанол хорошо растворяется в электролите этих ТЭ, что позволяет молекулам метанола легко диффундировать от анода к катоду, где они окисляются химически, не производя электрическую энергию. С учетом (5.17), (5.18) и (5.19), полная эффективность (КПД) ТЭ определится как

$$\varepsilon = \varepsilon_R \varepsilon_V \varepsilon_f. \quad (5.20)$$

### 5.5.3. Дифференциальное сопротивление

Дифференциальное сопротивление ТЭ, в соответствии с (5.13), дается выражением:

$$\frac{dV}{di} = -\frac{b}{i} - R - mn \exp(ni). \quad (5.21)$$

Как можно видеть из этого уравнения, начальный скачок дифференциального сопротивления связан с сопротивлением переносу заряда в области низких плотностей тока. Затем, в области промежуточных плотностей тока дифференциальное сопротивление примерно постоян-

но, а затем увеличивается полук экспоненциально в области большой плотности тока, в которой определяющую роль играет сопротивление массопереносу.

#### 5.5.4. Плотность мощности

Плотность мощности в ячейке ТЭ определяется выражением:

$$P = Vi, \quad (5.22)$$

где  $V$  – потенциал ячейки;  $i$  – плотность тока. Подставляя в это уравнение выражение для  $V$  из (5.13), получим:

$$P = [V_0 - b \ln(i) - Ri - m \exp(ni)] \cdot i, \quad (5.23)$$

Из вида зависимости потенциала ячейки от плотности тока (рис. 5.3) понятно, что зависимость плотности мощности от плотности тока также будет экстремальной (рис. 5.4). Важно подчеркнуть, что если перенапряжение массопереноса является значительным при больших плотностях тока, то плотность мощности будет быстро уменьшаться после достижения максимума.

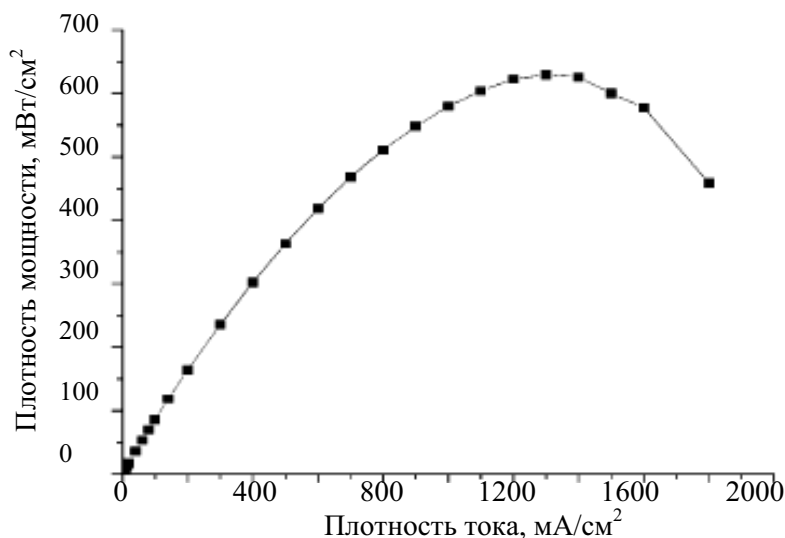


Рис. 5.4. Зависимость плотности мощности от плотности протекающего тока для ячейки водород-кислородного ППТЭ, работающего при температуре 80 °С и давлении 3 атм

#### 5.6. Выделение тепла

В топливном элементе существует два канала выделения тепла: термодинамические потери и потери на перенапряжение в ТЭ. Мощность тепловыделения в ТЭ может быть описана уравнением:

$$Q = -\frac{4,18T\Delta S}{nF}i + i \sum_j \eta_j, \quad (5.24)$$

где первый член в правой части уравнения отражает термодинамические потери, а второй – суммарные потери на перенапряжения.

## 5.7. Влияние кинетики электродных процессов на характеристики ТПТЭ и метанольных ТЭ

Типичная зависимость потенциала ТЭ от плотности тока для различных типов ТЭ приведена на рис. 5.5.

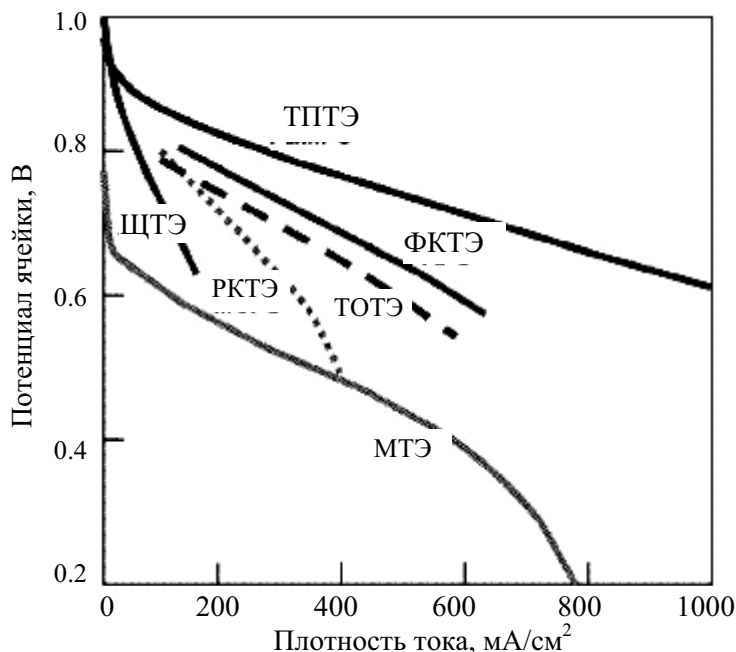


Рис. 5.5. Зависимость потенциала ячейки от плотности тока для основных типов ТЭ

Более подробно рассмотрим характеристики ТПТЭ с протонообменной мембраной и метанольных ТЭ. Эти ТЭ предпочтительны для анализа, поскольку в них проявляются все виды потерь на перенапряжения (активационные, диффузионные, омические). Проведенный анализ будет справедлив также для щелочных и фосфорно-кислотных ТЭ, но в ограниченном диапазоне плотностей тока (от 1 мА/см² до первых сотен мА/см²), где преобладают активационные и омические перенапряжения. В случае расплавно-карбонатных и твердооксидных ТЭ, работающих при высоких температурах, активационные перенапряжения малы благодаря высокой плотности тока обмена и ускорению массопереноса реагентов в зону реакции.

В результате, зависимость  $V(i)$  оказывается линейной, как в случае омического перенапряжения. Наклон зависимости  $V(i)$  определяется суммой сопротивления переносу заряда, сопротивления массопереносу и омического сопротивления электролита. Из-за расходования топлива и окислителя, благодаря эффекту Нернста, будет также изменяться величина обратимого потенциала, т. е.  $V_R$  будет слабо падать с увеличени-

ем плотности тока. Это также приведет к дополнительному увеличению наклона зависимости  $V(i)$ .

### 5.7.1. Методология анализа

В табл. 5.7 приведен перечень кинетических параметров, использованных для теоретического анализа их влияния на характеристики ТЭ с протонообменной мембраной и метанольного ТЭ. Влияние отдельного параметра исследовалось путем изменения этого параметра при постоянстве остальных параметров. На всех рисунках стрелка показывает направление увеличения параметра, для которого ведется анализ.

Таблица 5.7

Значения кинетических параметров, использованных для теоретического анализа

Кривая	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ атм}$	$i_{0,c}, \text{ А/см}^2$	$i_{0,a}, \text{ А/см}^2$	$b_c, \text{ мВ/дек}$	$b_a, \text{ мВ/дек}$	$R, \text{ Ом}\times\text{см}^2$	$m, \text{ В}$	$n, \text{ см}^2/\text{А}$
Рис. 5.6, а									
а	80	3	$10^{-6}$	1	60	0	0,2	$3\times 10^{-4}$	3
б	80	3	$10^{-5}$	1	60	0	0,2	$3\times 10^{-4}$	3
с	80	3	$10^{-4}$	1	60	0	0,2	$3\times 10^{-4}$	3
Рис. 5.6, б									
а	90	1	$10^{-6}$	$10^{-6}$	60	120	0,2	$3\times 10^{-4}$	3
б	90	1	$10^{-6}$	$10^{-5}$	60	120	0,2	$3\times 10^{-4}$	3
с	90	1	$10^{-6}$	$10^{-4}$	60	120	0,2	$3\times 10^{-4}$	3
Рис. 5.10									
б	80	3	$10^{-6}$	1	30	0	0,2	$3\times 10^{-4}$	3
с	80	3	$10^{-6}$	1	120	0	0,2	$3\times 10^{-4}$	3
Рис. 5.11									
б	80	3	$10^{-6}$	1	60	0	0,1	$3\times 10^{-4}$	3
с	80	3	$10^{-6}$	1	60	0	0,3	$3\times 10^{-4}$	3
Рис. 5.12, а									
б	80	3	$10^{-6}$	1	60	0	0,2	$6\times 10^{-4}$	3
с	80	3	$10^{-6}$	1	60	0	0,2	$9\times 10^{-4}$	3
Рис. 5.12, б									
б	80	3	$10^{-6}$	1	60	0	0,2	$3\times 10^{-4}$	6
с	80	3	$10^{-6}$	1	60	0	0,2	$3\times 10^{-4}$	9

В приведенном ниже анализе водородно-кислородный ТЭ выбран для иллюстрации влияния плотности тока обмена на катоде, величины параметра Тафеля для катода, общего омического сопротивления и параметров, связанных с массопереносом. Для метанольного ТЭ в анализ включено также влияние плотности тока обмена на аноде, поскольку активационное перенапряжение электроокисления метанола достаточно велико. Параметр Тафеля для реакции электроокисления метанола на лучших электрокатализаторах составляет 120 мВ на декаду, поэтому влияние параметра Тафеля для анода не рассматривается. На зависимости  $V(i)$  для метанольного ТЭ нет отчетливо выделенной области паде-



ния, определяемого активационным перенапряжением, поскольку большее влияние оказывает эффект прямого проникновения метанола от анода к катоду (рис. 5.5). Линейная область характеристики достаточно велика благодаря высокой растворимости метанола в воде, вследствие чего область влияния перенапряжения массопереноса не достигается.

### 5.7.2. Влияние плотности тока обмена

Величина активационного перенапряжения в основном зависит от плотности тока обмена в реакции восстановления кислорода на катоде. Для случая водородно-кислородного ТЭ это можно видеть на рис. 5.6, *a*. Увеличение тока обмена с величины  $10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> до величины  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> приводит к параллельному смещению зависимости  $V(i)$  в область более высоких потенциалов. Но это смещение не очень велико в силу полугарифмической зависимости потенциала от плотности тока обмена. Для всех трех графиков, приведенных на рис. 5.6, плотность тока обмена в реакции электроокисления водорода на аноде  $i_{o,a} = 1$  А/см<sup>2</sup>. Т. е. изменение потенциала водородного электрода с плотностью тока будет линейным во всем диапазоне. Экспоненциальная зависимость потенциала от плотности тока в диапазоне малых плотностей определяется медленной кинетикой реакций на кислородном электроде.

Для случая метанол-кислородного ТЭ (рис. 5.6, *b*), в силу медленности электрохимических реакций на аноде, напротив, активационное перенапряжение на аноде оказывается существенным и его необходимо учитывать наряду с катодным активационным перенапряжением. Для вычислений, результаты которых приведены на рис. 5.6, плотность тока обмена на катоде бралась неизменной ( $10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>), а плотность тока обмена на аноде варьировалась в пределах от  $10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> до  $10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>. Принимая во внимание, что параметр Тафеля для реакции окисления метанола равен 120 мВ на декаду, а для реакции восстановления кислорода 60 мВ на декаду, уменьшение потенциала ячейки с увеличением плотности тока оказывается существенным.

В линейной области зависимостей на рис. 5.6 *a* и *b* сдвиг зависимостей при увеличении токов обмена оказывается параллельным, поскольку сопротивление  $R$  принято постоянным ( $0,2$  Ом×см<sup>2</sup>). Более высокие значения параметра Тафеля для реакции окисления метанола по отношению к реакции восстановления кислорода приводят к большему расстоянию между зависимостями  $V(i)$  для разных значений тока обмена (рис. 5.6, *a*). Более того, из-за низких значений токов обмена обеих полуреакций, потенциал метанольной ячейки снижается до нуля уже в линейной области, не достигая области массопереноса. Для водородно-кислородного ТЭ это не так, поскольку реакция на кислородном электроде

является высокообратимой, а реакция на водородном электроде совершенно обратима.

Зависимость эффективности топливной ячейки от плотности тока аналогична зависимости  $V(i)$ . КПД водородно-кислородного ТЭ примерно в 4 раза выше, чем КПД метанольного ТЭ в том же диапазоне плотностей тока.

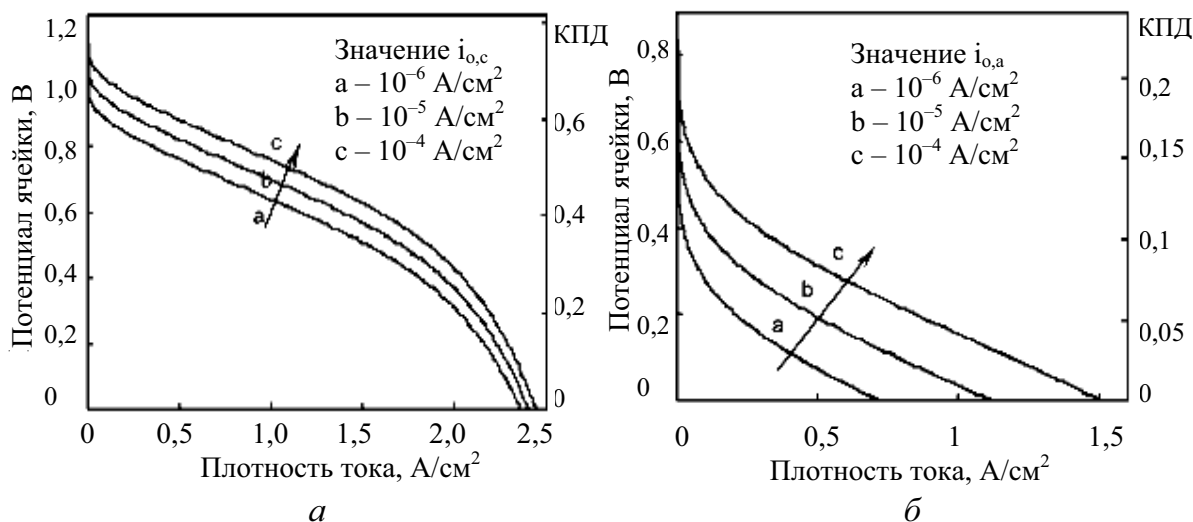


Рис. 5.6. Зависимость потенциала ячейки от плотности тока для различных значений тока обмена:

а) ТЭ с протонообменной мембраной; б) метанольный ТЭ.

Параметры приведены в табл. 5.7

На рис. 5.7, а и 5.7, б приведены зависимости дифференциального сопротивления ячеек от плотности тока. Мы видим, что дифференциальное сопротивление практически не зависит от плотности тока обмена на катоде и аноде. Быстрое падение величины дифференциального сопротивления при малых плотностях тока отражает обратно пропорциональную связь  $R$  с плотностью тока, что происходит из-за полулогарифмической зависимости активационного перенапряжения. После начального падения имеется область постоянного значения  $R$ , определяемого омическим перенапряжением, а при больших плотностях тока  $R$  экспоненциально возрастает под влиянием перенапряжения массопереноса. Хотя потенциал ячейки ТЭ с протонообменной мембраной существенно выше, чем потенциал метанольной ячейки, значения дифференциальных сопротивлений этих ячеек практически одинаковы. Единственным отличием является то, что в метанольном ТЭ область ограничения массопереноса не достигается, поскольку потенциал ячейка снижается до нуля в омической части зависимости  $V(i)$ .

Согласно уравнению (5.23), плотность мощности в ТЭ равна нулю при обратимом потенциале, затем плотность тока проходит через мак-

симум и вновь падает до нуля при предельном токе. Рис. 5.8, а и 5.8, б демонстрируют, что плотность мощности растет с увеличением катодного и анодного токов обмена ( $i_{0,c}$ ,  $i_{0,a}$ ). В обоих случаях плотность тока, соответствующая максимуму плотности мощности, растет при увеличении плотности анодного или катодного тока обмена.

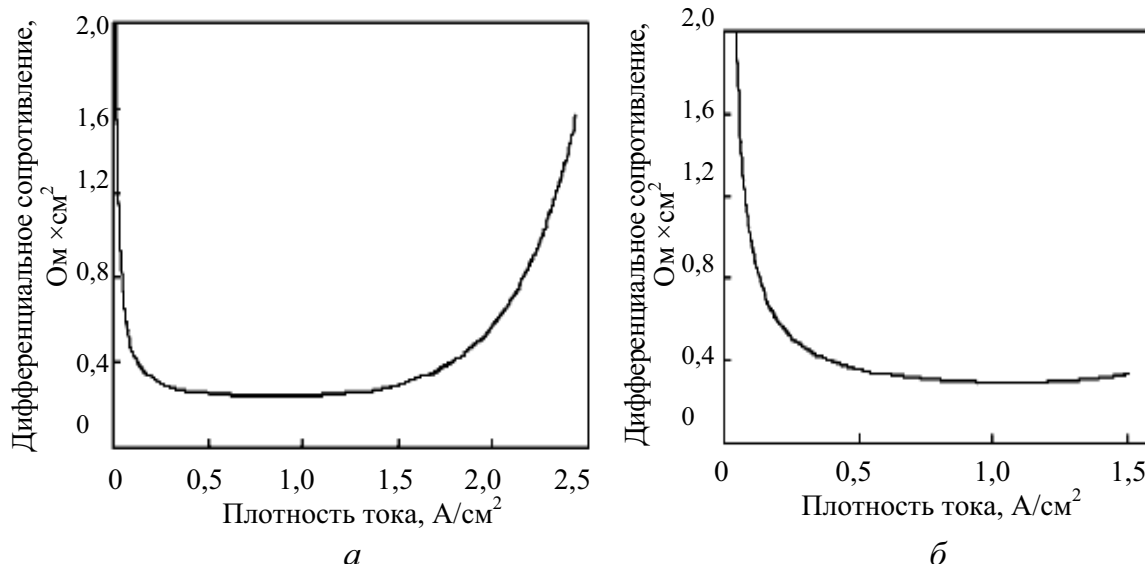


Рис. 5.7. Зависимость дифференциального сопротивления ячейки от плотности тока:

- а) ТЭ с протонообменной мембраной ( $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 3 \text{ атм.}$ ,  $b = 60 \text{ мВ/дек}$ ,  
 $R = 0,2 \text{ Ом}\times\text{см}^2$ ,  $t = 3\times 10^{-4} \text{ В}$ ,  $n = 3 \text{ см}^2/\text{А}$ );  
 б) метанольный ТЭ ( $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ атм.}$ ,  $b = 120 \text{ мВ/дек}$ ,  
 $R = 0,2 \text{ Ом}\times\text{см}^2$ ,  $t = 3\times 10^{-4} \text{ В}$ ,  $n = 3 \text{ см}^2/\text{А}$ )

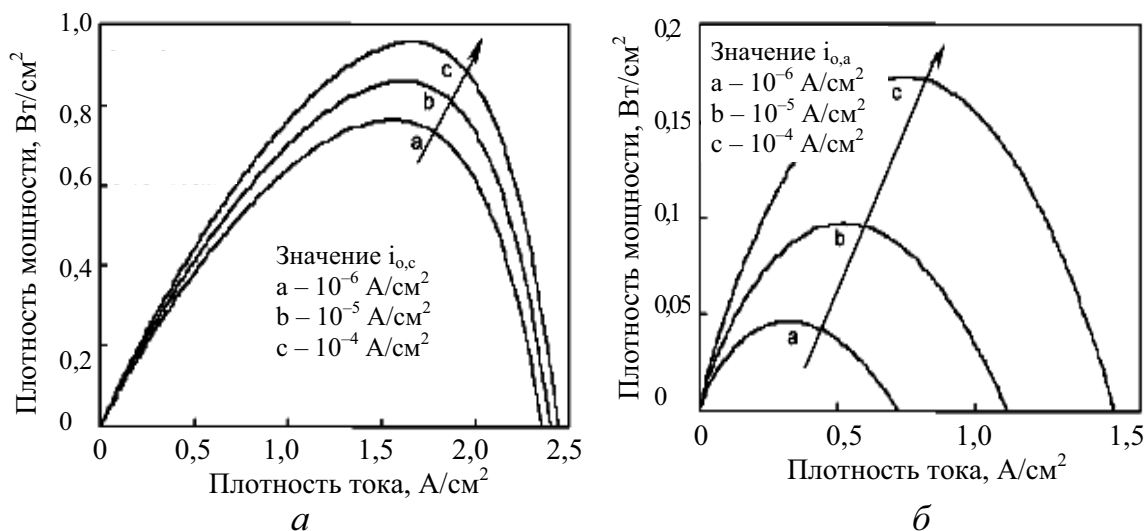


Рис. 5.8. Зависимость плотности мощности от плотности тока:  
 а) ТЭ с протонообменной мембраной ( $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 3 \text{ атм.}$ ,  $b = 60 \text{ мВ/дек}$ ,  
 $R = 0,2 \text{ Ом}\times\text{см}^2$ ,  $t = 3\times 10^{-4} \text{ В}$ ,  $n = 3 \text{ см}^2/\text{А}$ );  
 б) метанольный ТЭ ( $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ атм.}$ ,  $b = 120 \text{ мВ/дек}$ ,  
 $R = 0,2 \text{ Ом}\times\text{см}^2$ ,  $t = 3\times 10^{-4} \text{ В}$ ,  $n = 3 \text{ см}^2/\text{А}$ )

На рис. 5.9, *а* и 5.9, *б* представлены результаты вычислений плотности выделения тепла в ТЭ. В ТЭ с протонообменной мембраной при малых и средних плотностях тока выделение тепла увеличивается линейно с ростом плотности тока. В области больших плотностей тока зависимость становится параболической, а при переходе в область массопереноса – экспоненциальной. Для метанольного ТЭ зависимость тепловыделения от плотности тока остается линейной во всем диапазоне. Поскольку КПД метанольного ТЭ ниже, то тепловыделение в нем превышает тепловыделение в ТЭ с протонообменной мембраной.

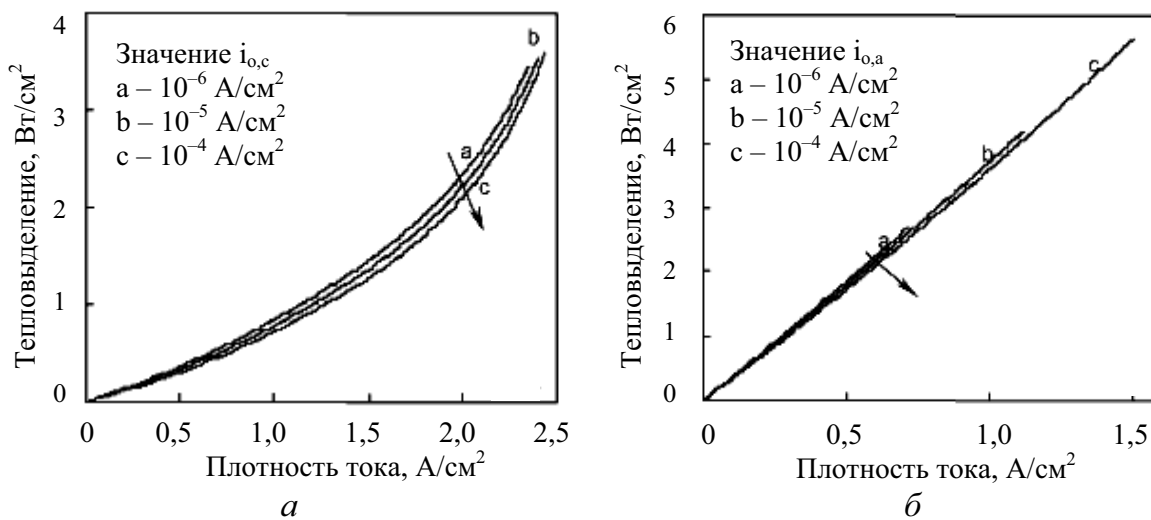


Рис. 5.9. Зависимость тепловыделения в ТЭ от плотности тока:  
*а*) ТЭ с протонообменной мембраной ( $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 3\text{ атм}$ ,  $b = 60\text{ мВ/дек}$ ,  
 $R = 0,2\text{ Ом}\times\text{см}^2$ ,  $t = 3\times 10^{-4}\text{ В}$ ,  $n = 3\text{ см}^2/\text{А}$ );  
*б*) метанольный ТЭ ( $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 1\text{ атм.}$ ,  $b = 120\text{ мВ/дек}$ ,  
 $R = 0,2\text{ Ом}\times\text{см}^2$ ,  $t = 3\times 10^{-4}\text{ В}$ ,  $n = 3\text{ см}^2/\text{А}$ )

## 5.8. Параметр Тафеля

При постоянстве тока обмена изменение параметра Тафеля оказывает влияние на активационное перенапряжение на соответствующем электроде. Однако в этом случае влияние параметра  $b$  на  $V$  более отчетливо в силу линейной зависимости  $V$  от  $b$  в отличие от полулогарифмической зависимости  $V$  от  $I$  (уравнение (5.12)). Из рис. 5.10, *а* видно, что характеристики ТЭ с протонообменной мембраной существенно ухудшаются при увеличении параметра Тафеля от 30 мВ на декаду до 120 мВ на декаду. В приведенных расчетах плотность тока обмена на катоде была постоянной и равнялась  $10^{-6}\text{ А/см}^2$ . В промежуточной области плотностей тока (омической) все графики идут примерно параллельно в силу того, что общее сопротивление также устанавливалось постоянным ( $0,2\text{ Ом}\times\text{см}^2$ ). Уменьшение потенциала ячейки  $V$  при увеличении параметра Тафеля  $b$  приводит к соответствующему уменьшению КПД ТЭ.

Это подчеркивает необходимость обеспечения активности электрокатализатора для улучшения характеристик низкотемпературных ТЭ.

Влияние параметра Тафеля в реакции восстановления кислорода заметно только в области малых плотностей тока, где основную роль играет активационное перенапряжение (рис. 5.10, б). Большие значения  $b_c$  увеличивают дифференциальное сопротивление только в этой области. При переходе в омическую область это влияние постепенно исчезает.

Максимальная плотность мощности, генерируемой ТЭ, падает с  $1 \text{ Вт/см}^2$  до менее чем  $0,3 \text{ Вт/см}^2$ , когда параметр Тафеля катодной реакции увеличивается от 30 до 120 мВ на декаду (рис. 5.10, в). При этом плотность тока, соответствующая максимуму плотности мощности, смещается к меньшим значениям, а зависимости имеют параболический вид. Тепловыделение в ТЭ возрастает при увеличении параметра Тафеля (рис. 5.10, г).

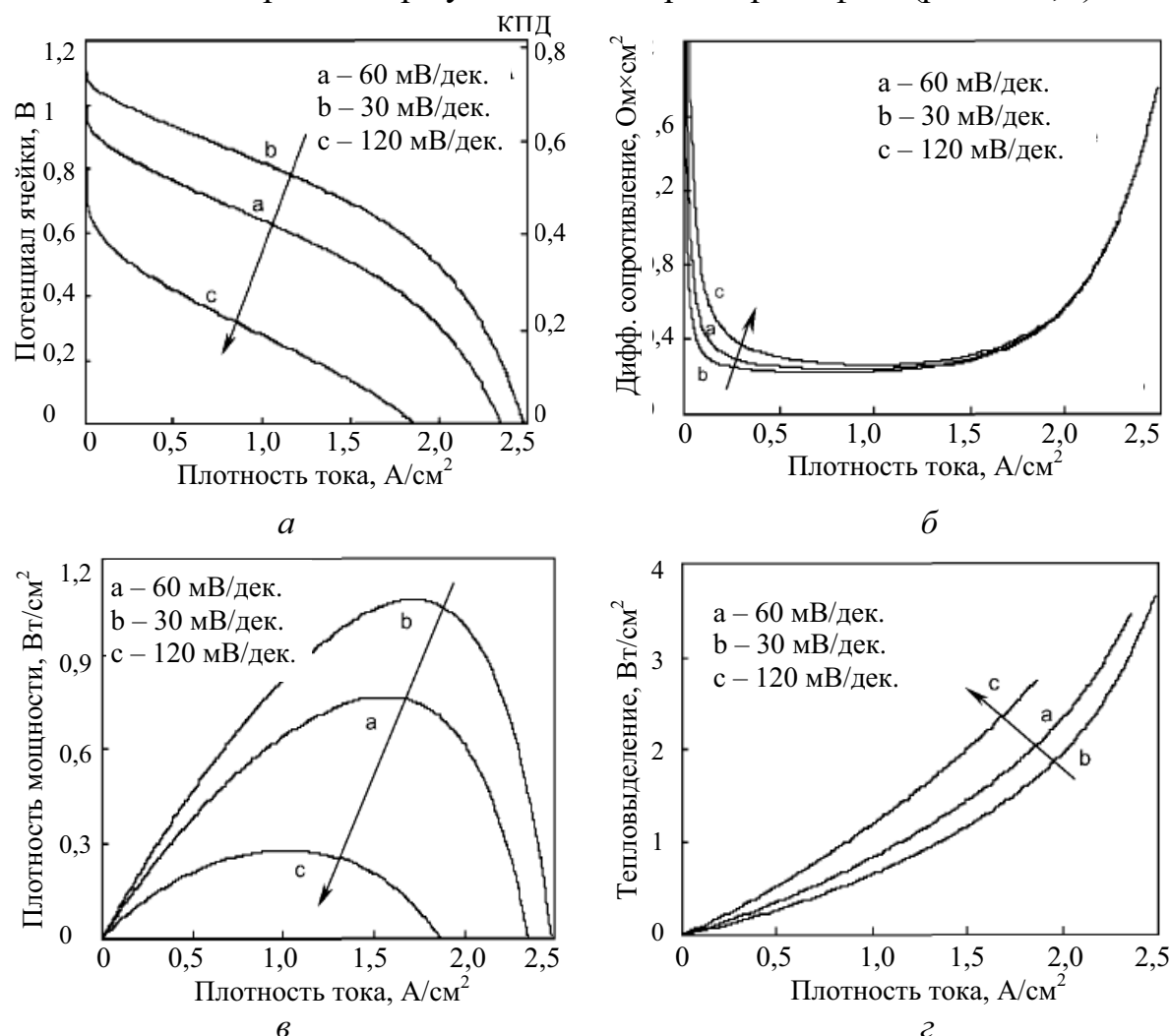


Рис. 5.10. Влияние параметра Тафеля на потенциал и КПД ячейки (а), дифференциальное сопротивление (б), мощность (в) и тепловыделение (г) для реакции восстановления кислорода в ТЭ с протонообменной мембраной. ( $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 3 \text{ атм}$ ,  $i_{o,c} = 10^{-6} \text{ А/см}^2$ ,  $R = 0,2 \text{ Ом}\times\text{см}^2$ ,  $t = 3\times 10^{-4} \text{ В}$ ,  $n = 3 \text{ см}^2/\text{А}$ )

## 5.9. Омическое сопротивление

Линейная область зависимости  $V(i)$  определяется полным сопротивлением топливной ячейки, основной вклад в которое вносит омическое сопротивление протонопроводящей мембраны. Однако, значительный вклад в полное сопротивление ТПТЭ дают также электронное сопротивление токоподводов топливной ячейки и сопротивление переносу заряда на водородном электроде. Как можно видеть из рис. 5.11, *а*, наблюдается существенное уменьшение потенциала и эффективности топливной ячейки при увеличении сопротивления от 0,1 до 0,3 Ом $\times$ см<sup>2</sup>. Наибольшее влияние проявляется в изменении наклона характеристик в средней линейной области. Увеличение сопротивления ведет к уменьшению достижимой плотности тока, и потенциал ячейки может достичь нуля уже в линейной области, т. е. до того, как достигается область влияния массопереноса (кривая с рис. 5.11, *а*).

Изменение полного омического сопротивления приводит к параллельному смещению зависимостей дифференциального сопротивления от плотности тока в промежуточной линейной области (рис. 5.11, *б*). Чем выше значение сопротивления, тем, согласно уравнению 5.13, выше дифференциальное сопротивление. В начальной области, где определяющее значение играет активационное перенапряжение, различие между кривыми невелико, а в области влияния перенапряжения массопереноса дифференциальное сопротивление увеличивается экспоненциально. На рис. 5.11, *в* показано влияние сопротивления ячейки на зависимость плотности мощности от плотности тока. Плотность тока, соответствующая максимуму плотности мощности, смещается к меньшим значениям, а форма кривой изменяется от крутопадающей (при достижении области влияния массопереноса), к параболической (когда область влияния массопереноса не достигается). С другой стороны, при увеличении сопротивления существенно возрастает тепловыделение. На рис. 5.11, *г* зависимость  $b$  примерно линейная – при малой плотности тока, параболическая – в промежуточной области и экспоненциальна – при больших плотностях тока.

## 5.10. Параметры массопереноса

В полуэмпирическом уравнении 5.12, параметры  $m$  и  $n$  характеризуют явления массопереноса в твердополимерных и метанольных ТЭ. Эти параметры описывают третью часть зависимости  $V(i)$ , где потенциал ячейки выходит из линейной области и экспоненциально падает.

Теоретическая интерпретация этих параметров пока недостаточна. Зависимость потенциала ячейки от  $m$  – линейна, а от  $n$  – экспоненци-

альна, поэтому влияние параметра  $n$  более заметно. Это можно увидеть на рис. 5.12, *а* и 5.12, *б*. Увеличение параметра  $m$  от  $3 \times 10^{-4}$  до  $9 \times 10^{-4}$  приводит к уменьшению потенциала ячейки. В промежуточной, омической области, это влияние мало (рис. 5.12, *а*). Напротив, увеличение параметра  $n$  с 3 до 6 приводит к кардинальному ухудшению характеристик ячейки не только в области высоких плотностей тока, но и в омической области (рис. 5.12, *б*). Область рабочих плотностей тока для реальных топливных элементов существенно ограничивается из-за негативного влияния параметра  $n$ .

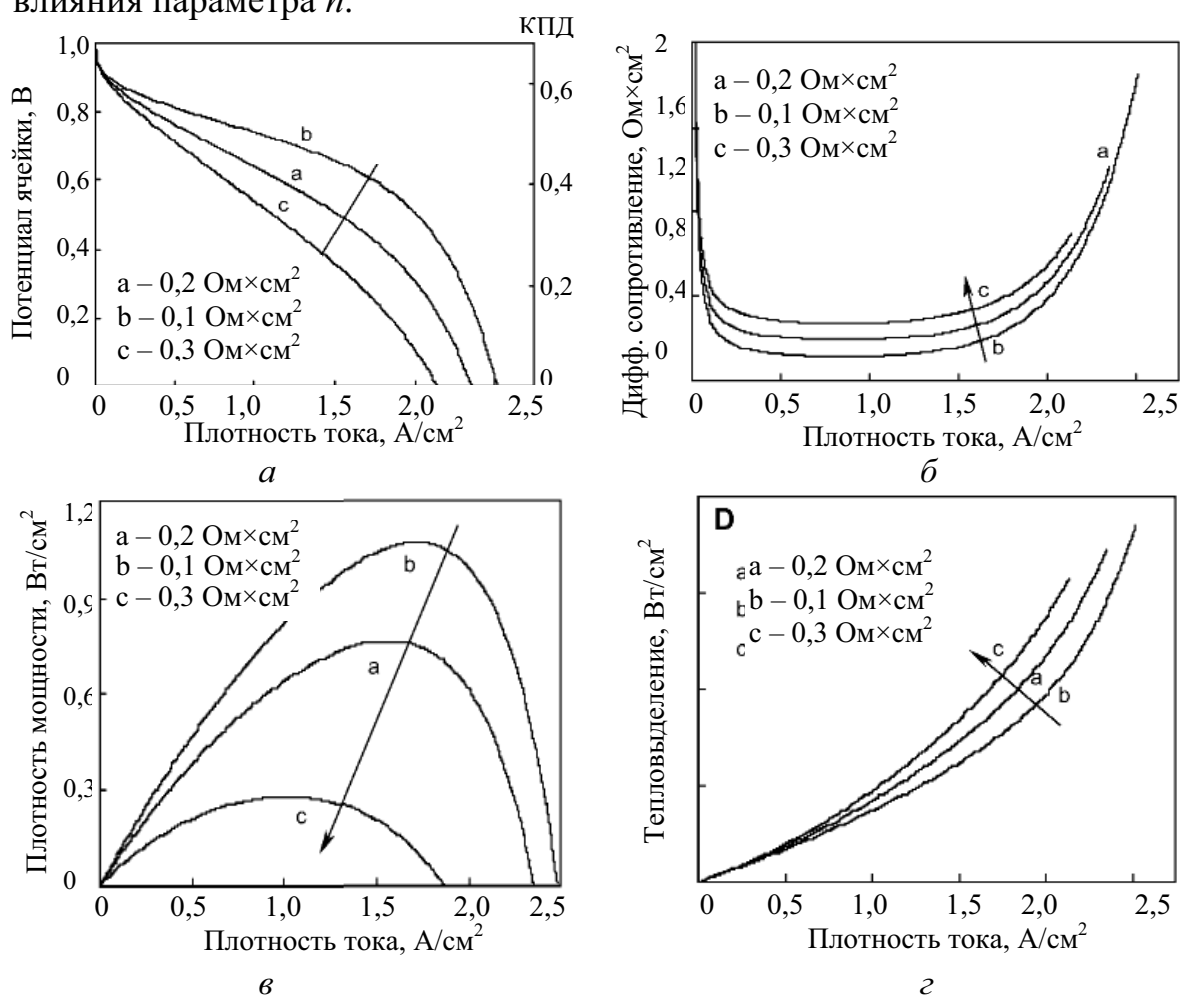


Рис. 5.11. Влияние омического сопротивления на потенциал и КПД ячейки (*а*), дифференциальное сопротивление (*б*), мощность (*в*) и тепловыделение (*г*) для реакции восстановления кислорода в ТЭ с протонообменной мембраной. ( $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 3 \text{ атм}$ ,  $i_{o,c} = 10^{-6} \text{ А/см}^2$ ,  $b = 60 \text{ мВ/дек.}$ ,  $m = 3 \times 10^{-4} \text{ В}$ ,  $n = 3 \text{ см}^2/\text{А}$ )

Влияние параметров массопереноса  $m$  и  $n$  на плотность мощности представлено на рис. 5.13, *а* и *б*. В области малых плотностей тока это влияние мало, однако в области средних и больших плотностей становится значительным. Максимальная плотность мощности снижается при

увеличении параметров  $m$  и  $n$ , а пик мощности смещается в область меньших плотностей тока.

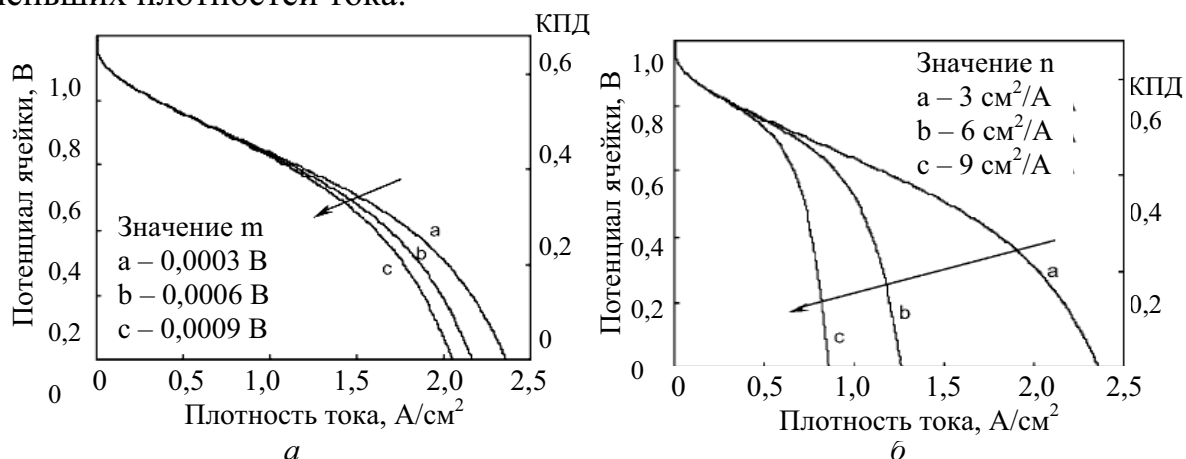


Рис. 5.12. Влияние параметров массопереноса  $m$  (а) и  $n$  (б) на потенциал и КПД ячейки для реакции восстановления кислорода в ТЭ с протонообменной мембраной. ( $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 3\text{ атм.}$ ,  $i_{o,c} = 10^{-6}\text{ А/см}^2$ ,  $b = 60\text{ мВ/дек.}$ ,  $R = 0,2\text{ Ом}\times\text{см}^2$ )

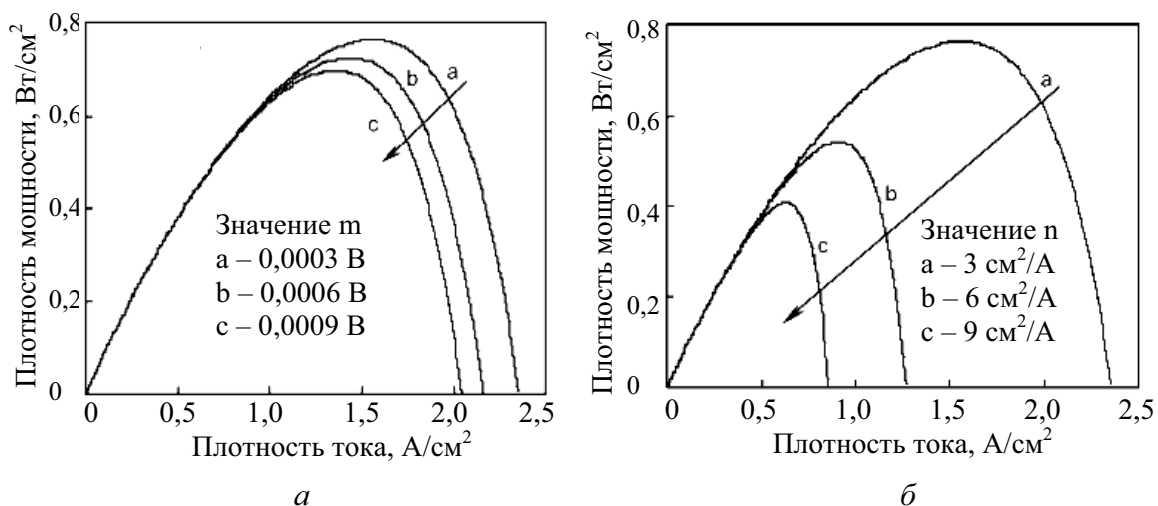


Рис. 5.13. Влияние параметров массопереноса  $m$  (а) и  $n$  (б) на плотность мощности для реакции восстановления кислорода в ТЭ с протонообменной мембраной. ( $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 3\text{ атм.}$ ,  $i_{o,c} = 10^{-6}\text{ А/см}^2$ ,  $b = 60\text{ мВ/дек.}$ ,  $R = 0,2\text{ Ом}\times\text{см}^2$ ).

## 5.11. Контрольные вопросы к главе 5

1. Перечислите три основных типа электрохимических процессов. В каких из этих процессов протекают спонтанные электрохимические реакции с генерацией электрической энергии, а какие потребляют электрическую энергию для химических превращений и накопления химической энергии?



2. Для каких типов топливных элементов изменение энтропии реакции будет: 1) положительным; 2) нулевым; 3) отрицательным?
3. В чем причина того, что ТПТЭ демонстрирует наивысшие плотности тока и плотности мощности при приемлемой эффективности в сравнении с другими типами ТЭ?
4. Исходя из уравнения Тафеля реакции восстановления кислорода в ТПТЭ, выраженного в следующем виде:  $V = V_r - RT/F \ln(i/i_0)$ , значений  $V_r = 1,2 \text{ В}$ ,  $i_0 = 10^{-6} \text{ А/см}^2$ , вычислите напряжение холостого хода ТЭ при условии, что скорость проникновения водорода через мембрану равна  $1 \text{ мА/см}^2$ . Предположите, что анодная реакция (электроокисление водорода) имеет высокую скорость и ее потенциал холостого хода равен обратимому потенциалу.
5. Рассмотрите параметрическое уравнение  $V = V_0 - b \ln(i) - Ri - m \exp(ni)$ . Принимая значения  $V_0 = 1 \text{ В}$ ,  $b = 0,06 \text{ В/декаду}$ ,  $R = 0,2 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ ,  $m = 3 \times 10^{-4} \text{ В}$ ,  $n = 3 \text{ см}^2/\text{А}$ , постройте зависимость  $V$  от плотности тока в диапазоне от  $1 \text{ мА/см}^2$  до  $2 \text{ А/см}^2$ . Определите три области плотностей тока с точки зрения превалирования активационных, омических и диффузионных потерь.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая химия: учеб. для вузов. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 512 с.
2. Физическая химия: учеб. для вузов / В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.; под ред. К.С. Краснова. – 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
3. Багоцкий В.С.. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: учебник для вузов. – М.: Химия, 2001 – 624 с.
5. Fuel Cells From Fundamentals to Applications Srinivasan, Supramaniam, 2006. – 691 p.
6. Fuel Cell Handbook (Sixth Edition) U.S. Department of Energy Morgantown, West Virginia, 2002. – 560 p.
7. Открытая химия 2.5. [Электронный ресурс] – М.: ООО «Физикон», 2001. – 250 с. – Режим доступа: <http://college.ru/chemistry/course/design/index.htm>, свободный
8. Chem1 General Chemistry Virtual Textbook. [Электронный ресурс]: Lower S., 2003. – 440 с/ – Режим доступа: <http://www.chem1.com>, свободный

Учебное издание

КРИВОБОКОВ Валерий Павлович  
СОЧУГОВ Николай Семенович  
СОЛОВЬЁВ Андрей Александрович

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Учебное пособие

Научный редактор  
кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
ИСЭ СО РАН *К.В. Оскомов*


Редактор *Д.В. Заремба*  
Верстка *В.П. Аршинова*  
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*  
*О.А. Дмитриев*

Подписано к печати 26.12.08. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9.01. Уч.-изд. л. 8.15.  
Заказ 804. Тираж 200 экз.



Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  тпу. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.