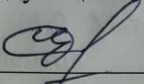


Учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Факультет биологический
Кафедра химии

СОГЛАСОВАНО

Заведующий кафедрой



Н.И. Дроздова
03.05 2019 г.

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета



В.С. Аверин
2019 г.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Избранные главы кинетики и термодинамики

для специальности (направления специальности)

1-31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)»

Рассмотрено и утверждено на заседании
кафедры химии

03.05 2019 г. протокол № 10

Составитель:

к.х.н., доцент Пантелеева С.М.

Рассмотрено и утверждено

на заседании научно-методического совета

УО «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»

17.05 2019 г.,
протокол № 8

02 Содержание учебно-методического комплекса по дисциплине
«Избранные главы кинетики и термодинамики»
для специальности
1-31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)»

01 Титульный лист

02 Содержание

03 Пояснительная записка

1 Теоретический раздел

1.1 Перечень теоретического материала

1.2 Материалы для обеспечения самостоятельной учебной работы студентов

2 Практический раздел

2.1 Перечень лабораторных работ

2.2 Задания к лабораторным работам

3 Контроль знаний

3.1 Перечень вопросов к зачету

3.2 Критерии оценок по дисциплине

3.3 Образец тестовых заданий по дисциплине

4 Вспомогательный раздел

4.1 Учебная программа дисциплины

4.2 Перечень рекомендуемой литературы

03 ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) «Избранные главы кинетики и термодинамики» рассчитан на студентов 3 курса биологического факультета, специальности 1-31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)».

Вопросы кинетики и термодинамики являются теоретическим фундаментом современной химии. Дисциплина «Избранные главы кинетики и термодинамики» на биологических факультетах университетов является необходимой базой для успешного закрепления как химических (аналитическая, органическая, неорганическая и биологическая химия), так и изучения специальных дисциплин. Изучение дисциплины позволит расширить научный кругозор студентов-биологов, способствовать их развитию как самостоятельных специалистов и получить знания, необходимые для проведения исследований на современном научном уровне.

Целью электронного учебно-методического комплекса является профессиональная подготовка специалистов – биологов в области кинетики и термодинамики.

Основная задача ЭУМК – показать развитие химического процесса во времени и в связи с этим рассмотреть экспериментальный материал, необходимый для подтверждения закономерностей кинетики; рассмотреть элементы кинетики химических реакций – раздела, тесно примыкающего к термодинамике химических превращений; использовать аппарат термодинамики для рассмотрения систем с фазовыми и химическими превращениями; научить студентов видеть области применения этих превращений и четко понимать их принципиальные возможности при решении конкретных научных проблем. Программа составлена на основе требований образовательного стандарта в соответствии с современным методологическим и научным содержанием дисциплины «Избранные главы кинетики и термодинамики».

Основными целями изучения дисциплины «Избранные главы кинетики и термодинамики» являются:

1. Изучение основ химической кинетики и термодинамики, учений о химическом и фазовом равновесиях, скоростях и механизмах химических реакций, общих закономерностей распада и образования молекул, каталитических реакций;

2. Применение теоретических законов химической кинетики и термодинамики к решению различных теоретических и практических задач, проведение расчетов выхода продуктов химических реакций, использование различных диаграмм для предсказания свойств многокомпонентных материалов и коллоидных систем.

Специалист должен:

АК-1. Уметь применять базовые научно-теоретические знания для решения теоретических и практических задач.

АК-2. Владеть системным и сравнительным анализом.

АК-3. Владеть исследовательскими навыками.

АК-4. Уметь работать самостоятельно.

АК-5. Быть способным порождать новые идеи (обладать креативностью).

Специалист должен быть способен.

- ПК-1. Квалифицированно проводить научные исследования в области биохимии и молекулярной биологии, проводить анализ результатов экспериментальных исследований, формулировать из полученных результатов корректные выводы.

- ПК-2. Осваивать новые модели, теории, методы исследования, участвовать в разработке новых методических подходов.

- ПК-3. Осуществлять поиск и анализ данных по изучаемой проблеме в научной литературе, составлять аналитические обзоры.

- ПК-4. Готовить научные статьи, сообщения, рефераты доклады и материалы к презентациям.

- ПК-5. Составлять и вести документацию по научным проектам исследований.

- ПК-6. Квалифицированно проводить научно-производственные исследования, выбирать грамотные и экспериментально обоснованные методические подходы, давать рекомендации по практическому применению полученных результатов.

- ПК-7. Осуществлять поиск и анализ данных по изучаемой проблеме в научно-технических и других информационных источниках.

- ПК-8. Организовывать работу по подготовке научных статей и заявок на изобретения и лично участвовать в ней.

- ПК-9. Организовывать работу по обоснованию целесообразности научных проектов и исследований.

- ПК-10. Составлять и вести документацию по научно-производственной деятельности.

- ПК-11. Выполнять работы на современном производственном и лабораторном оборудовании, используя техническую документацию.

- ПК-12. Подбирать соответствующее оборудование, аппаратуру, приборы и инструменты и использовать их при осуществлении производственной деятельности.

- ПК-13. Учитывать основные принципы организации производств при выполнении профессиональной деятельности и обоснованно формулировать рекомендации по совершенствованию технологического процесса.

- ПК-14. В составе группы специалистов разрабатывать технологическую документацию, принимать участие в создании стандартов и нормативов.

- ПК-15. Контролировать соблюдение норм охраны труда, техники безопасности и противопожарной безопасности при работе на производстве, обеспечивать обучение персонала правилам техники безопасности на производстве.

- ПК-16. Осуществлять контроль за соблюдением нормативных актов по охране окружающей среды на предприятиях и в процессе осуществления производственной деятельности.

- ПК-17. Владеть информацией о производствах, основанных на использовании биологических объектов в Республике Беларусь, странах ближнего и дальнего зарубежья, и использовать ее в производственной деятельности.

- ПК-20. Взаимодействовать со специалистами смежных профилей.

- ПК-21. Анализировать и оценивать собранные данные.

- ПК-22. Вести переговоры с другими заинтересованными участниками производственного процесса.

- ПК-23. Готовить доклады, материалы к презентациям.

- ПК-24. Пользоваться глобальными информационными ресурсами.

В результате изучения учебной дисциплины студент должен:

знать:

- определения, понятия, законы кинетики и термодинамики;
- методы экспериментального определения термодинамических, кинетических, электрохимических параметров химических систем;

уметь:

- использовать представления кинетики и термодинамики в научной и производственной деятельности;

владеть:

- основными приемами изучения кинетических и термодинамических закономерностей;
- методами количественного и качественного определения функций состояния систем.

Организация изучения дисциплины «Избранные главы кинетики и термодинамики» на основе ЭУМК предполагает продуктивную образовательную деятельность, позволяющую сформировать социально-личностные и профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных способностей студентов.

Изучение дисциплины «Избранные главы кинетики и термодинамики» предусмотрено студентами дневной формы обучения 3 курса (6 семестр) и студентами заочной формы обучения 4 курса (7 и 8 семестры) специальности 1-31 01 01 02 «Биология (научно-педагогическая деятельность)».

Общее количество часов для **студентов дневной формы обучения** – 54 (1 зачётная единица), аудиторных – 32 (из них лекционных – 18 часов, лабораторных занятий – 14 часов). Форма отчетности – зачет.

Общее количество часов для **студентов заочной формы обучения** – 54 (1 зачётная единица), аудиторных – 8 часов, из них лекций – 4 часа, лабораторных занятий – 4 часа. Форма отчетности – зачет.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1 Перечень теоретического материала

- Тема 1 Скорость химических реакций и их классификация
- Тема 2 Кинетика реакций, протекающих в потоке, и в статических условиях
- Тема 3 Общие закономерности распада и образования молекул
- Тема 4 Реакции в растворах
- Тема 5 Каталитические реакции
- Тема 6 Фундаментальные уравнения термодинамики
- Тема 7 Теория термодинамического равновесия
- Тема 8 Качественная теория растворов
- Тема 9 Поверхностное натяжение и адсорбция

1.2 Материалы для обеспечения управляемой самостоятельной работы студентов

Тема 7 Теория термодинамического равновесия

1. Различные виды равновесия.
2. Критерии обратимости в качестве критериев равновесия.
3. Некоторые условия устойчивости равновесия.

Раздел 1. Химическая кинетика и катализ

Лекция 1. Скорость химических реакций и их классификация

1. Закон действующих масс – основной постулат химической кинетики.

Химическая кинетика изучает закономерность протекания во времени и механизм химических реакций, а также зависимость скорости химических реакций от различных факторов: концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, воздействия протекающего излучения, присутствия катализаторов и т.д.

Важность вопросов химической кинетики для биологических систем: неравновесные, имеют кинетические ограничения – гидролиз ПС, белков, нуклеиновых кислот.

Кинетические исследования позволяют понять:

- а) механизмы регулирования объемов биологических процессов;
- б) действие ферментов и ингибиторов;
- в) протекание фотохимических и цепных реакций.

Гомогенные химические реакции – процесс, протекающий в одной фазе (любая реакция горения природного газа в воздухе, реакции ионного обмена).

Гетерогенные химические реакции – процесс, протекающий на поверхности раздела фаз:

$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ на твердом катализаторе,

$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ на твердом катализаторе.

Скоростью химической реакции называется изменение количества (концентрации) одного из реагирующих веществ за единицу времени в единице объема. При постоянном объеме изменение концентрации одного из реагирующих веществ за единицу времени.

$$\bar{V}_{cp} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}; \quad (1)$$

$$\bar{V}_{ист} = \pm \frac{dc}{dt}; \quad (2)$$

Скорость реакции всегда > 0 , C – концентрация реагирующих веществ, t – время.

Размерность скорости химической реакции – $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$

Скорость химической реакции может быть определена по изменению концентрации любого участника реакции.

Количественная зависимость скорости химических реакций от концентрации выражается основным постулатом химической кинетики – законом действующих масс (ЗДМ). Это правило в несколько иной форме в свое время сформулировали Н.Н. Бекетов (1865), К. Гульдберг и П. Вааге (1867):

скорость протекания химической реакции при постоянной температуре равна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые целочисленные степени, отвечающие стехиометрическим коэффициентам в уравнении химической реакции.

$aA + bB + \dots \rightarrow \text{продукт реакции.}$

$$V = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (3)$$

где K - константа скорости реакции (физический смысл реакции).

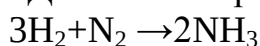
Показатель степени a определяет порядок реакции по веществу A ,

в определяет порядок реакции по веществу B . Если $C_A = C_B = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$,

то сумма $(a+b)$ определяет общий порядок реакции.

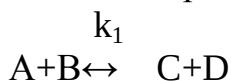
$V = K$, т.е. константа скорости численно равна V_p , если концентрации реагирующих веществ = 1.

ЗДМ безоговорочно справедлив лишь для односторонних реакций.



$$V = K \cdot C_{N_2} \cdot C_{H_2}^3.$$

Константа равновесия: кинетический вывод для Кравн ($V_{пр} = V_{обр.}$)



$$V_{пр} = K_1 \cdot C_A \cdot C_B;$$

$$V_{обр} = K_2 \cdot C_C \cdot C_D;$$

$$K_1 \cdot C_A \cdot C_B = K_2 \cdot C_C \cdot C_D;$$

$$K_{равн} = K_1 / K_2 = C_C \cdot C_D / C_A \cdot C_B \quad (4)$$

Константа равновесия выражается как через равновесную концентрацию, так и через равновесное давление.

2. Влияние температуры на скорость реакции.

В случае газовых реакций с увеличением температуры растет число столкновений молекул, что способствует повышению скорости реакции.

Пример: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$;

а) $15-25^\circ\text{C}$ реакция медленная, общепринятыми методиками ее не удастся обнаружить.

б) 400°C – около 80 суток,

в) 500°C – 2 часа,

г) 600°C – взаимодействие в форме взрыва (десятые доли секунды).

Голландский ученый Вант-Гофф (1884) на основании наблюдений сформулировал приблизительно правило:

При повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается в 2 - 4 раза.

$$\gamma = \frac{K_{t+10}}{K_t} = 2 - 4; \quad (5)$$

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}; \quad (6)$$

$$K_{t_2} = K_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа.

Для большинства биохимических реакций γ варьирует от 1,5 до 3. Поэтому, например, если при заболевании температура человеческого тела поднялась от 36,5 до 39,5, то это означает увеличение скорости происходящих биохимических процессов в 1,13-1,39 раз, т.е. на 13-39%.

Правило Вант-Гоффа носит весьма приближенный характер и служит для ориентировочной оценки влияния t на V_p . Значение γ может меняться в различных интервалах температур. Течение биологических процессов осуществлялся в температурном оптимуме, для животных он 308...315K.

Известно, что одним из необходимых условий химических превращений является столкновения молекул. Однако одного этого условия недостаточно, т.к. только при повышении температуры скорость процесса возрастает.

Энергия активации

Аррениус высказал мысль, что реакционноспособны не все, а только активные молекулы N^* .

Согласно теории Аррениуса соударения будут эффективны только тогда, когда встречающиеся молекулы обладают некоторым избытком энергии по сравнению со средней энергией молекул в системе при данной температуре. Молекулы, несущие в себе эту избыточную энергию называются активными, а сам избыток энергии – энергией активации.

Аррениус предложил уравнение, связывающее логарифм скорости $\ln K$ с величиной, обратной абсолютной температуре $1/T$ (уравнение Аррениуса):

$$\ln K = \frac{A}{T} + B, \quad (7)$$

где $A = -\frac{E^*}{R}$;

Единица энергии активации – кал/моль, R – кал/моль·К.

По физическому смыслу E^* можно определить как избыточную энергию по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой они должны обладать, чтобы их столкновение привело к химической реакции ($E^* \approx 10-100$ ккал/моль или 50-250 кДж/моль).

Таким образом, E^* – это энергетический и активационный барьер реакции, определяемый природой реагирующих веществ и катализатора.

Определение энергии активации:

а) графический (на основании уравнения Аррениуса)

$$\lg K = -\frac{E^*}{2,303R} \cdot \frac{1}{T} + \lg K_0;$$

б) расчетный: нужно знать константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 ,

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E^*}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \right);$$

$$E^* = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} (\ln K_1 - \ln K_2);$$

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{E^*}{4,576} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right);$$

$$E^* = \frac{4,576 \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_2}{K_1};$$

Итак, скорость химической реакции обусловлена не общим числом столкновений молекул, а числом столкновений активных молекул. Соотношение между активными и неактивными молекулами определяется законом распределения Максвелла-Больцмана:

$$N^* = N \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}; \quad (8)$$

e – основание натурального логарифма $\lg = 2,71$.

Однако не каждое столкновение активных молекул приводит к химической реакции, т.к. для ее протекания необходима определенная пространственная ориентация молекул.

$$z^* = p \cdot z \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}; \quad (9)$$

Z^* -число активных столкновений, z – общее число столкновений.

Сблизившиеся молекулы взаимодействуют не моментально, перераспределение энергии требует определенного времени, и молекулы могут разойтись, не прореагировав.

3. Классификация реакций.

Молекулярность и порядок реакций

Для характеристики элементарных реакций используют понятие о молекулярности. Она может характеризоваться только целыми числами.

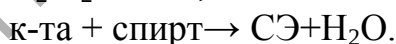
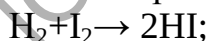
Молекулярность обозначается числом частиц (молекул), одновременно участвующих в элементарном акте химического взаимодействия.

Если в элементарном акте участвует одна молекула, превращающаяся в одну или несколько молекул других веществ (реакции изомеризации, термического разложения, дегидратации в органической химии и т.д.), то такая реакция называется *мономолекулярной*:

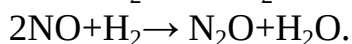
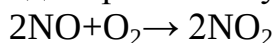
$A \rightarrow$ продукт реакции



Бимолекулярными называются такие реакции, в которых в одновременном элементарном акте химического взаимодействия участвуют 2 молекулы:



Тримолекулярные – реакции, элементарный акт которых сводится к одновременному сталкиванию 3 молекул. Их немного.



$A + B + C \rightarrow$ продукт реакции.

Реакции с молекулярностью выше 3 неизвестны (крайне мала вероятность сталкивания 4 молекул).

Порядок реакции – это число, равное сумме показателей степеней концентраций реагирующих веществ в уравнении для скорости реакции:

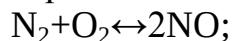
$aA + bB \rightarrow \text{продукт реакции}$;

$$V = K \cdot C_A \cdot C_B,$$

Порядок численно равен сумме (a+b).

Порядок и молекулярность могут совпадать и различаться.

В отличие от молекулярности порядок бывает дробным и даже отрицательным и нулевым.



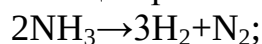
Иногда порядок меняется в ходе химического процесса:

$$V = K \cdot C_{N_2} \cdot C_{O_2}$$

(порядок равен не 2, а 1,5).

Возможен и 0 порядок; это означает, что $V_{\text{реакции}}$ при $T = \text{const}$ постоянна и не зависит от концентрации реагента.

Реакции разложения:



Повышается W , 0 порядок.

Иногда порядок реакции ниже кажущейся молекулярности потому, что количество одного из реагентов, являющегося средой, в ходе химического превращения остается постоянным:

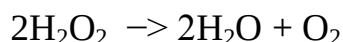


– псевдомономолекулярная реакция первого порядка.

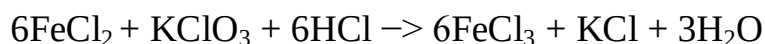
$$V = K \cdot C(C_{12}H_{22}O_{11})$$

Таким образом, порядок реакции определяется числом молекул, вступающих в данную реакцию. Если в реакцию, согласно химическому уравнению, вступает одна молекула, то такая реакция называется реакцией первого порядка, или мономолекулярной. Если в реакцию вступают две молекулы, то реакция называется реакцией второго порядка, или бимолекулярной; при участии в реакции трех молекул она называется реакцией третьего порядка, или тримолекулярной. Реакции высших порядков мало вероятны из-за малой вероятности одновременного столкновения большого числа молекул. Подавляющее большинство реакций протекает в несколько стадий. Скорость всей реакции в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии. Эта стадия и определяет порядок реакции.

Распад пероксида водорода, согласно уравнению суммарной реакции



должен был бы протекать как реакция второго порядка, на самом же деле порядок этой реакции изменяется в зависимости от условий ее проведения. Реакция



согласно ее уравнению должна бы иметь 13-й порядок, а в действительности она протекает как реакция 3-го порядка.

Под порядком реакции по данному веществу мы будем понимать степень, в которой входит концентрация этого вещества в кинетическое уравнение реакции, соответствующее опытным данным для скорости.

Вопросы для самоконтроля

1. Сформулируйте закон действующих масс.
2. Приведите примеры гомогенных реакций.
3. Приведите примеры гетерогенных реакций.
4. Что такое молекулярность реакции?
5. Как определить порядок реакции?

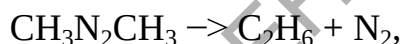
Лекция 2. Кинетика реакций, протекающих в потоке, и в статических условиях

1. Необратимая и обратимая реакции первого и второго порядка.

Необратимая реакция первого порядка

Примеры:

разложение азометана



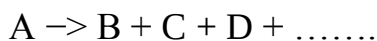
разложение оксида азота (V)



разложение диметилового эфира



В общем виде мономолекулярную необратимую реакцию можно записать следующим образом:



В случае мономолекулярного процесса исходные молекулы превращаются независимо от присутствия остальных, то есть превращение молекул А зависит только от их внутреннего состояния. Такой процесс превращения называется спонтанным.

Дифференциальное уравнение скорости мономолекулярной необратимой реакции $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ (10)

где (a-x) – число грамм-молекул, оставшихся не превращенными к моменту t, независимо от объема, в котором они находятся (a – число грамм-молекул исходного вещества А, превратившихся к моменту времени t). Подставляя и решая относительно k, находим

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (11)$$

Из выражения (11) вытекает, что размерность k соответствует размерности t^{-1} , так как величина, стоящая под знаком логарифма, не имеет

размерности. Следовательно, константа скорости мономолекулярной реакции будет выражаться в сек^{-1} , мин^{-1} или час^{-1} .

На рисунке 1 приведены данные по термическому разложению оксида азота (V).

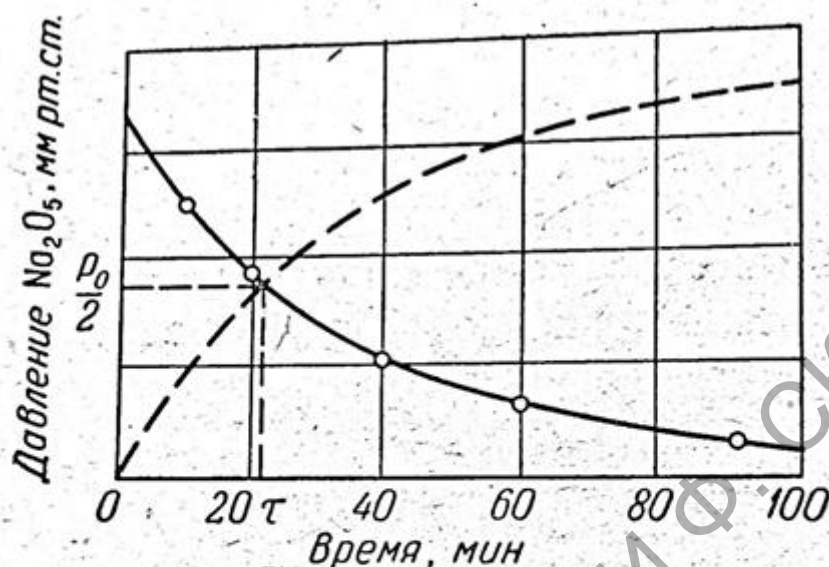
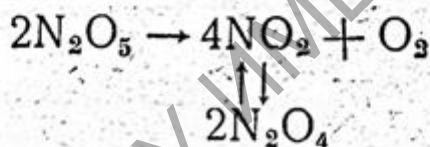


Рис. 1. Кинетика термического разложения оксида азота (V)



Время, соответствующее точке пересечения кривых, обозначено τ . К моменту τ прореагирует половина исходного количества вещества, поэтому это время называется временем полураспада.

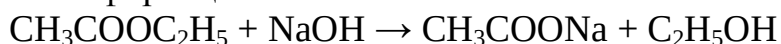
Время полураспада τ не зависит от количества исходного вещества. Физически это понятно, так как в случае мономолекулярных процессов превращение молекул является спонтанным (не зависящим от присутствия остальных):

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \quad (12)$$

Обратная величина константы скорости мономолекулярной реакции имеет физический смысл средней продолжительности жизни отдельной молекулы, величина которой равна обратной константе скорости мономолекулярной реакции.

Необратимая реакция второго порядка

Примером реакции второго порядка в растворе может служить омыление эфира щелочью



В общем виде бимолекулярную необратимую реакцию можно записать



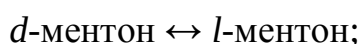
Время полураспада в случае бимолекулярного процесса обратно пропорционально количеству исходного вещества

$$\tau = \frac{1}{ka} \quad (13)$$

Порядок реакции можно определять не только по времени полураспада, но и по времени превращения исходного вещества на определенную долю, например, на одну четверть, на одну треть, три четверти или даже по отношению времен полураспада к временам превращения на определенную долю.

Обратимая реакция первого порядка

В качестве примера обратимой реакции первого порядка могут служить реакции взаимного превращения изомеров, например,



тиоцианата и тиомочевины:



Так как реакция протекает одновременно в прямом и обратном направлениях, то ее скорость равна разности скоростей прямой и обратной реакций, каждая из которых является мономолекулярной.

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{a - x_\infty}{b + x_\infty}, \quad (14)$$

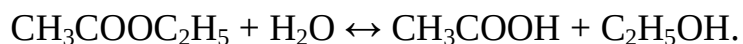
где индекс ∞ указывает на достижение равновесия, а и b – исходные количества веществ А и В.

Расчет скорости обратной реакции основан на принципе независимости прямой и обратной реакции. Скорость убывания концентрации вещества А равна разности скоростей прямой и обратной реакции, так как в результате прямой реакции концентрация вещества А убывает, а в результате обратной реакции – наоборот, возрастает. Этот принцип, положенный в основу расчета скорости обратимой реакции, имеет более широкое значение. Его в широком смысле можно сформулировать как принцип независимости различных реакций, протекающих в одной системе или, что то же, принцип сосуществования различных реакций. Согласно этому принципу, если в системе одновременно протекает несколько реакций, то скорость каждой из них прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, и независима от других реакций.

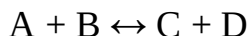
Полное изменение концентрации данного вещества является суммой всех этих независимых изменений. Принцип независимости различных реакций был проверен экспериментально.

Обратимая реакция второго порядка

Типичным примером обратимой реакции второго порядка может быть реакция омыления сложного эфира или обратная ей реакция этерификации, например



В общем виде биомолекулярную обратимую реакцию можно записать

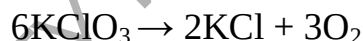


Скорость бимолекулярной обратимой реакции будет равна разности скоростей прямой и обратной реакции. Константы скоростей химических реакций порознь можно найти, зная константу равновесия K .

2. Параллельные и последовательные реакции.

Параллельные реакции

Иногда исходные вещества реагируют сразу в нескольких направлениях. Например, при нитровании фенола сразу получаются три изомера – орто-, мета- и пара-нитрофенолы. Известно также, что бертолетова соль при умеренном нагревании разлагается по двум направлениям



Такие реакции называются параллельными.

Если протекают две параллельные необратимые мономолекулярные реакции $\text{A} \rightarrow \text{B}$, $\text{A} \rightarrow \text{C}$, то скорость превращения вещества A по двум направлениям будет равна сумме скоростей по каждому направлению. Если x_1 и x_2 – общее число молей A , превратившееся к моменту t , k_1 и k_2 – константы скоростей первой и второй реакции, то интегрирование уравнений в пределах от 0 до x_1 и соответственно от 0 до x_2 даёт

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (15)$$

Определив в какой-нибудь момент времени количества веществ B и C , равные x_1 и x_2 , мы получим отношение констант скоростей обеих последовательных реакций и, следовательно, получим возможность рассчитать каждую константу порознь.

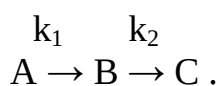
Последовательные реакции

Последовательные реакции – это реакции с промежуточными стадиями. Примеров таких реакций можно привести много. Большинство

реакций идет через промежуточные стадии; правда, во многих случаях характер образующихся промежуточных веществ из-за экспериментальных трудностей не всегда удается установить. Примером таких реакций может служить гидролиз эфиров двуосновных кислот щелочью, например, гидролиз янтарно-этилового эфира едким натром.

К типу последовательных реакций следует отнести реакцию термического крекинга углеводородов, которая протекает с постепенным превращением высокомолекулярных углеводородов во все более низкомолекулярные. Последние при высоких температурах превращаются в газообразные углеводороды: метан, этан и высокомолекулярные углеводороды, бедные водородом, получившие название «кокса».

Наиболее простой случай двух последовательных мономолекулярных реакций



Пусть в начальный момент времени $t = 0$ имеется a грамм-молекул вещества A , а к моменту времени t вещества A осталось $a - x$ грамм-молекул и соответственно появилось $x - y$ грамм-молекул вещества B и y грамм-молекул вещества C .

Отношение количеств веществ B и A , спустя некоторое время после начала реакции, становится постоянным, то есть в течение некоторого промежутка времени не изменяется со временем. Другими словами, количества обоих веществ A и B будут убывать с одинаковой скоростью. Такое состояние называется переходным равновесием.

Если $k_1 \ll k_2$, то

$$\frac{x-y}{a-x} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1}, \quad (16)$$

где τ_1 и τ_2 – времена полураспада веществ A и B . Равновесие, отвечающее уравнению (16), называется вековым.

3. Общее уравнение скорости химической реакции, протекающей в потоке.

В современной технике широко используется проведение реакции в струе газа, проходящей через реактор, который может быть или пустым, играя роль только области, где поддерживается постоянная температура, или же заполненным слоем зерненого катализатора. Примерами реакций, осуществляемых в потоке в широких технических масштабах, могут явиться реакции термического и каталитического крекинга нефтепродуктов, каталитического алкилирования, полимеризации, гидро- и дегидрогенизации углеводородов, дегидратации и дегидрогенизации спиртов, гидратации олефинов и т.д. Кинетические уравнения процессов вследствие того, что этого типа реакции обычно проводятся при постоянном давлении, и

сопровождаются в большинстве случаев изменением объема участвующих в реакции веществ, должны отличаться от обычных кинетических уравнений.

Общие уравнения кинетики химических процессов в потоке можно получить, как это было показано Г.М. Панченковым, пользуясь методами гидродинамики. Этот метод интересен, и важен в том отношении, что позволяет рассчитывать как стационарные, так и нестационарные процессы. Полученные общие уравнения позволяют решать задачи расчета скоростей как гомогенных реакций любых порядков и любой сложности (необратимых, обратимых, параллельных, последовательных, автокаталитических, цепных и др.), так и гетерогенных.

Опуская сложные математические преобразования, можно записать уравнение кинетики любой химической реакции, происходящей в потоке, в общем виде:

$$n_0 A_i \frac{dx}{\rho dl} = w \quad (17)$$

где $n_0 A_i$ – число грамм-молекул вещества A_i , поступающих в единицу времени в начало реакционной зоны, x – количество вещества A_i , прореагировавшего на расстоянии l от начала реакционной зоны, выраженное в долях от исходного количества, ρ – площадь сечения трубки.

Для неизотермического процесса (что часто наблюдается в промышленных реакторах), необходимо выразить с помощью уравнения Аррениуса константу скорости как функцию температуры и задать на основании экспериментальных данных зависимость температуры от расстояния вдоль трубки от начала реакционной зоны.

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите дифференциальное уравнение скорости мономолекулярной необратимой реакции.
2. Приведите примеры реакций второго порядка.
3. Дайте определение параллельным реакциям. Приведите примеры.
4. Какие реакции называются последовательными. Приведите примеры.
5. Приведите общее уравнение скорости химической реакции, протекающей в потоке.

Лекция 3. Общие закономерности распада и образования молекул

1. Элементарные химические процессы.

Всякая химическая реакция складывается из ряда процессов, в которых участвуют отдельные атомы, радикалы, ионы, возбужденные атомы или молекулы, возникающие при ее возбуждении и в ее ходе. Такие

промежуточные реакции, протекающие в одну стадию, носят название элементарных химических процессов. Детальный механизм химических реакций, то есть все стадии, из которых они состоят в большинстве случаев (из-за трудности экспериментального обнаружения промежуточных, обычно мало устойчивых – очень реакционноспособных – продуктов реакции), не известен. Только в очень редких случаях непосредственно реагируют взятые в реакцию молекулы. Примером такой реакции может быть реакция распада иодоводорода. При столкновении двух молекул иодоводорода, обладающих достаточной энергией и соответственно ориентированных друг относительно друга, происходит разрыв связей $\text{H}-\text{I}$ и образование новых связей между атомами водорода и между атомами йода, с образованием молекулярных водорода и йода. Примером реакций, для которых известны все элементарные процессы (все промежуточные химические реакции) могут служить реакции между парами щелочных металлов и галогенами.

Наиболее простым элементарным химическим процессом является процесс диссоциации молекул под действием света.

Вид молекулярных спектров

Спектры испускания и поглощения двух- и многоатомных газов или паров, находящихся под небольшим давлением, имеют по сравнению с атомными спектрами более сложный вид. Молекулярный спектр представляет собой ряд полос, каждая из которых состоит из большого числа линий. Расстояния между полосами к фиолетовому концу спектра обычно уменьшаются, и полосы переходят в континуум – область сплошного поглощения.

Каждая полоса имеет одну крайнюю линию, наиболее интенсивную, так называемый кант полосы. Интенсивность линий в полосе постепенно падает. Если интенсивность линий падает в фиолетовую сторону, то говорят, что полоса отненена в фиолетовую сторону, если же интенсивность линий падает в красную сторону спектра, то говорят, что полоса отненена в красную сторону.

Сложный характер молекулярных спектров по сравнению с атомными спектрами объясняется большим числом различного типа возможных переходов в молекуле. В молекулах, кроме электронных переходов, возможных и в атомах, существуют еще колебательные и вращательные переходы. Полосы обычно соответствуют колебательным переходам; линии, входящие в состав полосы, соответствуют вращательным переходам. Каждому электронному переходу соответствует своя система полос. Если подсчитать энергии, соответствующие вращательным и колебательным переходам, то оказывается, что эти энергии соответствуют инфракрасным волнам. Причем наименьшими по сравнению с колебательными переходами и, следовательно, соответствующими по энергии далекой инфракрасной области, являются вращательные переходы. Наибольшее количество энергии необходимо для электронного перехода, поэтому электронные переходы смещают весь полосатый спектр в видимую область, так как частота,

соответствующая данному переходу ν , равна сумме частот отдельных переходов, то есть

$$\nu = \nu_e + \nu_k + \nu_g, \quad (18)$$

где ν_e – частота электронного перехода, ν_k – частота колебательного перехода и ν_g – частота вращательного перехода.

Каждому электронному переходу будет соответствовать своя группа полос. Все линии данной полосы не могут быть охвачены одним уравнением. Их можно разбить на группы, каждая из которых охватывается своим уравнением. Это возможно потому, что каждому электронному и колебательному переходу соответствует определенное число вращательных переходов. Число полос обычно достигает нескольких десятков, число линий доходит до тысяч. Обычно для молекулярных газов или паров наблюдают не спектр испускания, а спектр поглощения, так как для получения спектров испускания газ необходимо нагревать до высокой температуры, при которой может происходить распад молекул. Появление сплошной области поглощения в спектре объясняется тем, что молекула распадается на составные части, поэтому поглощение света уже не подчиняется квантовым законам. Начиная с некоторой частоты падающего светового кванта, молекула может поглощать кванты с любой энергией, соответствующей частоте $\nu > \nu_k$. При этом часть поглощаемой энергии идет на разрыв химической связи, а остальная часть превращается в энергию возбуждения и кинетическую энергию продуктов распада молекулы.

2. Диссоциация молекул под действием света.

Принцип Франка-Кондона. Типы потенциальных кривых. Структура полосатых спектров.

При переходе электрона в высшее энергетическое состояние молекула переходит в возбужденное состояние. Этому новому состоянию молекулы будет соответствовать верхняя потенциальная кривая. Нижняя потенциальная кривая соответствует нормальному состоянию молекулы.

Процесс перехода электрона в высшее энергетическое состояние совершается весьма быстро, так что относительно тяжелые ядра в момент, когда переход электрона уже завершен, практически занимают свои прежние места. Поэтому переход в первый момент после возбуждения молекулы совершается с нижней потенциальной кривой в ту точку верхней потенциальной кривой, которая отвечает неизменному расстоянию между ядрами, то есть лежит над ее прежним положением в невозбужденном состоянии. Наибольшее время ядра пребывают в точках поворота, так как при этом они обладают наименьшей скоростью. Их энергия при этом, как уже сказано выше, почти вся потенциальная. Поэтому наиболее вероятны переходы из точек, расположенных на самой нижней потенциальной кривой, соответствующих какому-нибудь возможному колебательному уровню, в точки верхней кривой, расположенные на одной вертикальной линии.

Возможны переходы и из других точек, характеризующих данный уровень, но они менее вероятны, и соответствующие полосы менее интенсивны. Это правило, устанавливающее возможность перехода с данного колебательного уровня на любой другой уровень, впервые установлено Франком и позднее было обосновано квантовомеханически Кондоном. Поэтому это правило называется принципом Франка-Кондона.

Принцип Франка-Кондона позволяет разобраться в особенностях полосатых спектров на основании характера потенциальных кривых. На рисунке 2 показаны четыре типа потенциальных кривых, характерных для молекул с атомной связью.



Рис 2. – Типы потенциальных кривых

Для кривых первого типа характерно увеличение равновесного расстояния между ядрами в возбужденном состоянии. Энергия диссоциации в возбужденном состоянии вследствие этого падает. Это наиболее распространенный случай. Примерами такого типа молекул будут N_2 , P_2 , O_2 , Br_2 , J_2 , LiH , KH и т. д. Кривые второго типа отличаются от кривых первого типа большим смещением потенциальной кривой возбужденного состояния

вправо. Это приводит к сильному уменьшению энергии диссоциации в возбужденном состоянии и, согласно принципу Франка-Кондона, к уменьшению числа полос в спектре, так как большинство переходов с нижней кривой на верхнюю приводит в состояние с запасом энергии, превышающим энергию диссоциации в возбужденном состоянии. Примерами такого же типа молекул являются молекулы HCl, HBr, HI.

В некоторых случаях наблюдаются потенциальные кривые третьего типа, для которых характерна неизменность межатомного состояния в нормальном и возбужденном состоянии. Примерами такого типа молекул являются молекулы CN, SiN.

Возможны кривые, когда межатомные расстояния в возбужденном состоянии меньше, чем в нормальном. В этом случае энергия диссоциации в возбужденном состоянии чаще всего больше, чем в нормальном. Примерами такого типа молекул являются молекулы CdH, HgH и некоторые другие.

Иногда одному из комбинирующихся состояний отвечает кривая отталкивания. Примером такого типа переходов является сплошной спектр молекулярного водорода.

Для молекул с ионной связью переход в возбужденное состояние связан с переходом электрона от аниона к катиону. Это приводит к сильному ослаблению связи. Обычно для ионных молекул потенциальные кривые нормального и возбужденного состояний пересекаются. Ионные молекулы обычно распадаются на нейтральные невозбужденные атомы. Примером такого типа молекул являются молекулы галогенидов щелочных металлов.

3. Обмен энергиями при соударениях. Диссоциация и образование молекул.

Явление «преддиссоциации»

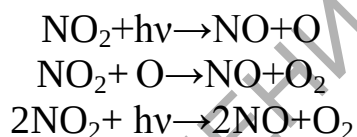
В некоторых случаях, начиная с определенной длины волны, внезапно исчезает ротационная структура полос. Полосы существуют, но имеют диффузный характер. Такие диффузные полосы иногда прослеживаются вплоть до области сплошного поглощения в ультрафиолетовой части спектра; иногда при приближении к этой области сплошного поглощения ротационная структура полос вновь восстанавливается. В результате освещения молекул светом с длиной волн, соответствующей диффузным участкам полос, обнаруживаются продукты их диссоциации.

Явление преддиссоциации наблюдается не только у двухатомных молекул, как S_2 , P_2 , но чаще всего у многоатомных молекул: аммиака, ацетальдегида, бензола, пиридина, нафталина и др.

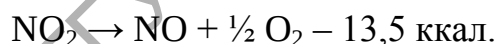
Таким образом, исчезновение ротационной структуры полос объясняется тем, что молекула распадается за время, меньшее одного оборота, хотя она успевает совершить при этом значительное число колебаний (≈ 100), поэтому квантование колебательных движений остается возможным.

Для молекулы, находящейся на высоком колебательном уровне в возбужденном электронном состоянии, есть две возможности: или вернуться в более низкое энергетическое состояние путем излучения света или же перейти в состояние, где ее уровни энергии окажутся в континууме и, вследствие этого, избыток энергии пойдет на разрыв химической связи, то есть произойдет диссоциация. Таким образом, если переход от дискретной системы уровней к сплошной разрешен соответствующими правилами отбора, то наступление преддиссоциации должно сказаться не только в том, что исчезнет ротационная структура полос, но и в том, что уменьшится интенсивность флуоресценции. Последнее явление можно использовать для установления наличия преддиссоциации.

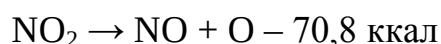
Интересна и хорошо изучена преддиссоциация NO_2 . Изучение спектров поглощения NO_2 показывает, что наблюдаются два «места» преддиссоциации: постепенное размывание линий в полосе наблюдается $\lambda = 3800 \text{ \AA}$ и затем у $\lambda = 2450 \text{ \AA}$. Этот факт позволяет предположить, что реакция протекает по следующему механизму:



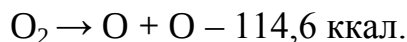
Можно определить энергию диссоциации кислорода на атомы с помощью закона Гесса. Из термодинамических данных известно, что



Вычитая из этого уравнения уравнение фотохимической реакции



и умножая полученный результат на два, находим



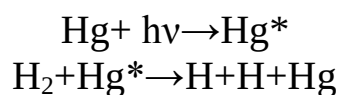
Явление преддиссоциации представляет очень большой интерес для проведения фотохимических реакций, так как при затрате небольших количеств энергии, меньших, чем это соответствует сплошной области поглощения, удастся вызвать распад молекулы на атомы.

Элементарные фотохимические процессы можно свести к двум типам: 1) первичному электронному возбуждению молекулы, испытывающей распад или превращение при последующем соударении, и 2) спонтанной фотохимической диссоциации.

При столкновении фотохимически возбужденных молекул с невозбужденными молекулами иной природы иногда наблюдается процесс диссоциации. Очевидно, что этот процесс происходит вследствие передачи

при столкновении энергии возбужденных молекул невозбужденным молекулам, и если эта переданная энергия оказывается больше их энергии диссоциации, они распадаются на части. Передача энергии возбуждения другим молекулам называется ударом второго рода. Процесс диссоциации в результате удара второго рода получил название сенсibilизированной диссоциации.

Впервые это явление было открыто на примере появления атомов водорода в смеси ртути и водорода при облучении светом с длиной волны, соответствующей линии возбуждения ртути. Этот процесс может быть изображен следующим образом:



Термическая диссоциация

Диссоциация молекул в результате теплового воздействия может происходить или за счет поглощения молекулами тепловой радиации или же за счет столкновений молекул. Диссоциация молекул в результате поглощения тепловой радиации принципиально ничем не отличается от процесса фотохимической диссоциации.

При диссоциации молекул по механизму, связанному со столкновениями молекул, главную роль играет колебательная энергия и отчасти вращательная энергия. Если в результате столкновения молекул колебательная энергия одной из них возрастает, то эта молекула в результате последующих столкновений может перейти в состояние с меньшим запасом колебательной энергии или же с еще большим запасом колебательной энергии. Обычно в результате одного столкновения передается один колебательный квант. Вероятность передачи колебательных квантов путем соударений быстро растет с температурой. Если двухатомная молекула в результате столкновений перейдет в состояние, в котором ее колебательная энергия будет соответствовать колебательному квантовому числу, то следующее соударение, ведущее к возрастанию колебательной энергии молекулы, приводит к ее диссоциации.

В сложных молекулах накопление колебательной энергии идет по всем связям, и поэтому, общая колебательная энергия может превосходить энергию диссоциации. Эта накопленная колебательная энергия, мигрируя внутри молекулы, может сосредоточиться на одной из связей, и это приведет к распаду молекулы. Если время, необходимое для сосредоточения энергии на одной определенной связи, совместимо со временем соударения, то реакция термической диссоциации будет протекать по бимолекулярному закону, если же это время больше времени соударения, то распад молекулы будет отделен от соударения временным промежутком, а механизм диссоциации будет мономолекулярным.

Диссоциация молекул на поверхностях

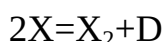
Процесс диссоциации молекулы нередко облегчается наличием твердой поверхности. Известны случаи, когда активные центры реакции – атомы или радикалы – зарождаются на поверхности, и затем инициируют реакции, происходящие в объеме.

Диссоциация молекул на нагретых поверхностях может происходить по двум совершенно различным причинам: 1) благодаря передаче энергии электронного возбуждения поверхностных атомов и молекул молекулам, ударяющимся о поверхность и 2) вследствие уменьшения энергии диссоциации адсорбированных молекул на атомы.

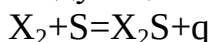
Процесс диссоциации молекулы на атомы по первому механизму похож на процесс индуцированной диссоциации. Возможность такого процесса передачи энергии подтверждается тушением с помощью кислорода флуоресценции красок, адсорбированных на поверхности твердых тел. К такому механизму диссоциирующего действия поверхности можно, по-видимому, отнести диссоциацию молекул галогенов на нагретых твердых поверхностях.

В ряде случаев диссоциация молекул на поверхности является типичным гетерогенным процессом, и вызвана, как легко показать, тем, что энергия диссоциации молекул, адсорбированных на поверхности, ниже энергии диссоциации молекул, находящихся в объеме.

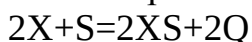
Теплота диссоциации D газообразной двухатомной молекулы обычно имеет величину, лежащую около 100 ккал, теплота адсорбции молекул q имеет порядок 10 ккал, а теплота адсорбции атома $Q \approx 35$ ккал. Пользуясь законом Гесса, можно скомбинировать эти три величины так, чтобы получить интересующую нас величину D_s – теплоту диссоциации молекулы на поверхности. Реакцию образования молекулы в объеме можно записать



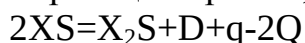
Если поверхность обозначить через S , то процесс адсорбции молекулы на поверхности можно записать следующим образом:



Процесс адсорбции двух атомов на поверхности S можно записать так



Вычитая из суммы двух первых реакций третью, получим



Откуда видно, что интересующая нас величина

$$D_s = D + q - 2Q$$

Если воспользоваться указанными выше порядками величин энергетических эффектов, то получим

$$D_s = 100 + 10 - 2 \cdot 35 = 40 \text{ ккал}$$

Таким образом, теплота диссоциации адсорбированной молекулы много ниже такой же величины для молекулы, находящейся в объеме. Если считать, что энергия активации процесса диссоциации близка к энергии диссоциации, то очевидно, что скорость процесса диссоциации молекул на поверхностях будет выше, чем в объеме. Поверхность будет играть роль катализатора процесса диссоциации. Катализатор не смещает положения

равновесия. Следовательно, концентрация атомов в объеме как в присутствии поверхности, так и при ее отсутствии, будет одной и той же. Однако если в объеме возможен процесс, связанный с потреблением атомов, то в присутствии поверхности этот процесс будет идти с большей скоростью по сравнению с чисто объемным процессом.

Свободные атомы и радикалы

Свободные атомы и радикалы играют большую роль во многих химических процессах. В целом ряде случаев они являются теми активными центрами, которые ведут химический процесс. Это особенно относится к цепным реакциям. Свободные атомы (кроме элементов нулевой группы), как и радикалы, отличаются от молекул наличием свободных одной или нескольких валентностей. Этим и объясняется во многих случаях их высокая реакционная способность.

Образование молекул из атомов или радикалов

Для образования в результате столкновения двух атомов или радикалов стабильной молекулы необходимо, чтобы некоторое количество энергии (не меньше, чем суммарная кинетическая энергия сталкивающихся частиц) было потеряно или за счет процесса излучения, или в результате столкновения с третьей частицей, роль которой может играть и поверхность твердого тела. Если такой потери энергии не будет, то возникшая в результате столкновения молекула за период одного колебания разрушится, так как выделяющаяся при образовании связи энергия сохранится в возникающей молекуле, и ее будет достаточно, чтобы разорвать связь. Кроме того, возникающая молекула будет обладать и кинетической энергией сталкивающихся частиц, которая вновь после разрыва связи перейдет в кинетическую энергию поступательного движения возникших осколков (атомов или радикалов).

Таким образом, возможны два механизма стабилизации возникающей молекулы: 1) путем излучения, 2) путем столкновения с третьей частицей (тройной удар).

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение понятию «кант полосы».
2. В чем сущность принципа Франка-Кондона?
3. Перечислите виды спектров.
4. В чем заключается сущность явления «преддиссоциации»?
5. Каковы особенности термической диссоциации?

Лекция 4. Реакции в растворах

1. «Нормальные» реакции в растворах

Растворами называют такие системы, в которых одно вещество равномерно распределено в среде другого или других веществ. Сюда входят

и смеси газов, и жидкие растворы, и твёрдые растворы или смешанные кристаллы.

Важнейшей характеристикой раствора является его состав, который определяет раствор как в качественном отношении (из каких компонентов состоит), так и в количественном отношении (в каких относительных количествах тот или иной компонент содержится в растворе).

Существует несколько способов выражения количественного состава раствора:

1. Выражение состава раствора в весовых %. Например, 10%-ным раствором H_2SO_4 называют такой раствор, в 100 г которого содержится 10 г кислоты и 90 г H_2O .

2. Мольная доля N_i компонента i равна отношению числа молей v_i этого компонента к сумме чисел молей ($v_1+v_2+...+v_k$) всех K компонентов раствора и определяется по формуле: $N_i = v_i/v_1+v_2+...+v_k$

Для идеальных газов (газ, свойства которого точно описываются некоторыми законами) мольная доля может быть выражена также через парциальные давления компонентов p_1, p_2, p_3 и общее давление смеси p .

$$N_i = p_i/p_1+p_2+...+p_k = p_i/p$$

Мольную долю называют также молярной, или молекулярной долей.

В некоторых случаях сопоставляют не весовые или мольные, а объёмные количества компонентов; при этом выражают состав или в объёмных долях, или в объёмных %. Так, градусы крепости водноспиртовых смесей, выражает объёмный процент спирта в объёме раствора.

3. Объёмная доля $\varphi_i = V_i/V_1+V_2+...+V_k$, где V_1, V_2, V_k – объёмные количества компонентов.

Широко практикуется также выражение состава весовым, мольным или эквивалентным количеством растворённого вещества, отнесённым к единице объёма раствора.

4. Нормальностью раствора называется его концентрация, выраженная числом грамм-эквивалентов растворённого вещества, содержащегося в одном литре вещества.

5. Молярностью раствора называется способ выражения состава раствора, когда концентрация выражается числом молей растворённого вещества в одном литре.

6. Титром большей частью называется состав раствора, выраженный числом граммов растворённого вещества, содержащегося в 1 мл раствора.

7. Мольностью называется концентрация, выраженная числом молей растворённого вещества на 1000 г растворителя.

Д.И. Менделеев рассматривал растворы как неустойчивые химические соединения постоянного состава, находящиеся в состоянии частичной диссоциации, причём равновесие в этих процессах является динамическим. Этим было положено начало теории растворов, учитывающей значение не только физической стороны явлений, но и химического взаимодействия между частицами компонентов.

Н. С. Курнаковым было установлено, что в растворах большую роль играет также образование соединений переменного состава.

Изучение растворов в значительной степени базируется на использовании методов физическо-химического анализа.

Физическо-химический анализ представляет собой такой способ изучения свойств различных систем, при котором исследуются зависимости между свойствами системы, и составом и условиями существования. Изучение этих зависимостей даёт возможность выяснить особенности внутреннего состояния системы, происходящие в ней изменения, образование тех или иных соединений и пр.

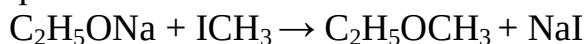
При изучении растворов в физико-химическом анализе широко применяется графическое изображение этих зависимостей.

В растворах молекулярные частицы расположены значительно ближе друг к другу, чем в газах: доля свободного объема V_F колеблется для большинства жидкостей от 1,15 до 0,06. Кроме того, необходимо учитывать наличие молекул растворителя, непосредственно не принимающих участия в реакции. Оба эти обстоятельства приводят к тому, что в растворах по сравнению с газом возрастает общее число столкновений. Например, в паре оксида азота (V) при концентрации 0,01 моль/л при 298°K в 1 см³ имеется $6,02 \cdot 10^{18}$ молекул и полное число столкновений равно $3 \cdot 10^{18}$ в 1 см³ в 1 сек. В растворе в хлороформе, содержащем в 1 см³ при концентрации 0,01 моль/л то же число молекул оксида азота (V) наличие молекул растворителя CHCl_3 доводит общее число столкновений до $4,2 \cdot 10^{31}$ в 1 см³ в 1 сек. Таким образом, число столкновений в данном случае при переходе от газа к раствору возрастает в 1000 раз.

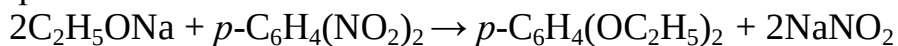
Под «нормальными» реакциями условно понимают такие, для которых вероятностный фактор P , высчитанный на основании формул, не более чем в 10^3 раз отличается от единицы.

Энергии активации их сравнительно не высоки – около 20000 кал·моль⁻¹. Обращает на себя внимание тот факт, что для некоторых реакций с ионным механизмом фактор P несколько превышает единицу.

Для бимолекулярных реакций в растворах константа скорости может заметно изменяться с изменением начальной концентрации. Как правило, с ростом концентрации константа скорости падает. Это наблюдается, например, при взаимодействии этилата натрия с иодметаном в спиртовом растворе

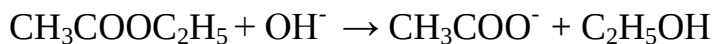


Однако встречаются и исключения, как например, для реакции взаимодействия этилата натрия с пара-динитробензолом в спиртовом растворе



константа скорости не зависит от концентрации.

Одной из первых кинетически изученных реакций является бимолекулярное омыление сложных эфиров, например, омыление этилацетата



Скорость реакции не изменяется с изменением химической природы щелочи и слабо меняется с изменением начальной концентрации. Переход к другим эфирам показывает, что изменение числа атомов в углеводородном радикале не приводит к существенному изменению энергии активации и общей кинетической характеристики процесса.

2. «Медленные» реакции в растворах

В конце XIX века Н.А. Меншуткиным было предпринято первое систематическое исследование влияния растворителя на скорость реакции. Наиболее детально был исследован открытый им класс реакций образования четвертичных аммонийных солей из галогенидалкилов и третичных аминов



Теоретически представляет интерес тот факт, что большинство этих реакций проходит при крайне низком значении вероятностного фактора P , достигающего до значений $10^{-6} - 10^{-10}$. Следовательно, из миллиона или даже ста миллионов активных столкновений только одно приводит к осуществлению процесса.

Растворитель оказывает отчетливое воздействие на скорость процесса: так при замене гексана бензиловым спиртом скорость меняется почти в 800 раз. Была сделана попытка связать влияние растворителя на скорость химического процесса с его электрическими свойствами, и, в частности, даже было высказано правило, согласно которому, скорость реакции зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Например, по данным для четырех растворителей (гексана, бензола, хлорбензола, нитробензола) получалось, что чем больше диэлектрическая постоянная, тем больше скорость образования иодтетраэтиламмония. Между тем использование всех данных по относительным константам в зависимости от диэлектрической проницаемости ϵ , показывает, что для большого числа растворителей это простое правило не является применимым и зависимость от ϵ , если и существует, то является значительно более сложной.

3. Сопряженные реакции

Сопряженными называются такие одновременно идущие реакции, некоторые из которых могут идти в отсутствие других, эти же другие реакции не могут протекать в отсутствие первых.

Например, кислород легко окисляет сульфит натрия Na_2SO_3 , но не окисляет гидроарсенит натрия NaHASO_3 , если эти вещества взяты порознь; если же взять их смесь, то оба они легко окисляются кислородом. Таким образом, протекание в системе реакции окисления Na_2SO_3 вызывает реакцию окисления NaHASO_3 .

Раствор индиго под действием кислорода не обесцвечивается, но если к раствору прибавить бензальдегид, то последний окисляется кислородом в бензойную кислоту, одновременно индиго окисляется в изатин и раствор обесцвечивается.

В этих примерах мы имеем такие системы двух протекающих в одной фазе реакций, из которых одна зависит в своем течении от другой и самопроизвольная (первичная) реакция обуславливает или ускоряет своим течением несамопроизвольный (вторичный) процесс. Такое явление получило название химической индукции.

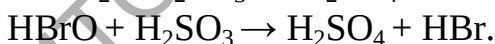
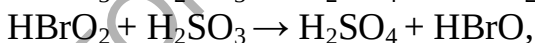
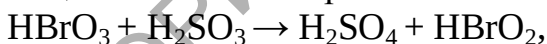
Таким образом, в простейшем случае сопряжение реакции можно записать в виде схемы:

I $A + B$ первичная реакция

II $A + C$ вторичная реакция

Вещество, участвующее как в первичной, так и во вторичной реакциях, (A) называется актором. Вещество, которое участвует только в первичной реакции (B) и своим взаимодействием с актором вызывает вторичный процесс, называется индуктором. Вещество, которое входит лишь во вторую реакцию (C) и таким образом воспринимает эффект первичной реакции, называется акцептором. При химической индукции, в отличие от катализа, концентрация всех первоначальных веществ уменьшается в результате процесса.

Сопряжение реакций возможно только в том случае, если промежуточные вещества первой реакции являются исходными во второй. Промежуточное вещество служит связующим звеном первичного и вторичного процессов, и обуславливает их общее течение. Например, бромноватая кислота $HBrO_3$ непосредственно окисляет H_2SO_3 , но не окисляет H_3AsO_3 . Однако если взять смесь сернистой и мышьяковистой кислот, то бромноватая кислота окисляет их обеих. Это можно объяснить, рассматривая ход реакции окисления сернистой кислоты по стадиям:



Возникающие в результате этих реакций промежуточные вещества $HBrO_2$ и $HBrO$ окисляют мышьяковистую кислоту.

Важной величиной, характеризующей сопряженные реакции, является фактор индукции, введенный Н.А. Шиловым. Фактор индукции определяется отношением

$$I = \frac{\Delta C_{акц}}{\Delta C_{инд}}, \quad (19)$$

где $\Delta C_{акц}$ – убыль концентрации акцептора, а $\Delta C_{инд}$ – убыль концентрации индуктора. Но так как участие в реакции индуктора приводит к появлению в системе промежуточного продукта, вызывающего вторую реакцию (превращения акцептора), то фактор индукции можно определить еще так:

$$I = \frac{\text{убыль исходного продукта}}{\text{убыль промежуточного продукта}}. \quad (20)$$

В зависимости от величины фактора индукции можно различать три типа сопряженных реакций:

1. Если в результате индуцированной реакции будет происходить частичная регенерация индуктора или промежуточного вещества, то тем большее количество исходного вещества (акцептора) будет входить в реакцию и, следовательно, тем больше будет фактор индукции. В предельном случае, когда промежуточный продукт будет регенерироваться нацело, знаменатель выражения (20) обратится в нуль, и фактор индукции станет равным бесконечности $I = \infty$. Такого типа процесс будет стационарным. На практике таким процессом соответствуют каталитические процессы и стационарные неразветвленные цепные процессы.

2. Если в результате реакции концентрация индуктора или промежуточного продукта убывает, то, очевидно, процесс будет затухающим, то есть будет идти с уменьшением скорости. В этом случае $I > 0$.

3. Если же концентрация индуктора или промежуточного продукта в результате реакции возрастает, то наблюдается явление самоиндукции, характеризующееся начальным самоускорением. Этому типу процессов соответствуют самоиндуктивные процессы, протекающие с начальным ускорением и разветвленные цепные процессы. В этом случае фактор индукции будет отрицательным $I < 0$, так как происходит возрастание концентрации индуктора или промежуточного вещества.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение раствору.
2. Что такое нормальные реакции?
3. Что такое медленные реакции?
4. Что такое сопряженные реакции?
5. Как определить фактор индукции?

Лекция 5. Каталитические реакции

1. Гомогенные каталитические реакции

Катализом называется изменение скорости химической реакции под действием веществ, которые в результате реакции оказываются химически неизменными.

Вещества, изменяющие скорость химических реакций, называются катализаторами. Скорость химической реакции под действием катализаторов может или возрасть или падать. В первом случае катализ называется положительным, во втором случае – отрицательным. Катализатор принимает участие в самом химическом процессе. Он участвует в промежуточных стадиях реакции, выделяясь к концу реакции вновь в

химически неизменном виде. Поэтому в случае применения твердых катализаторов они в результате реакции часто из крупнокристаллической формы переходят в мелкокристаллическую форму. Кристаллический диоксид марганца в смеси с хлоратом калия, являющийся катализатором разложения бертолетовой соли, после реакции превращается в мелкий порошок.

Катализатор в случае обратимой реакции не смещает положения равновесия. Следовательно, константа скорости прямой и обратной реакций в присутствии катализатора изменяется в одинаковое число раз. Так, при 350° разлагается 19% HI независимо от присутствия катализатора.

Каждый катализатор изменяет скорость только одной или группы вполне определенных реакций, то есть катализаторы обладают специфичностью действия. Например, в присутствии оксида алюминия этиловый спирт разлагается на воду и этилен, а в присутствии воды – на ацетальдегид и водород.

Катализаторы биохимических процессов получили ферментов, или энзимов.

Реакции, в которых катализатором являются исходные или конечные продукты, получили название автокаталитических.

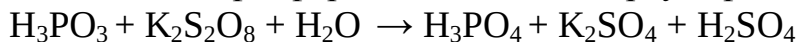
Все каталитические реакции не по существу механизма процесса, а по агрегатному состоянию участников удобно разделить на гомогенные и гетерогенные.

Если все участники (исходные и конечные продукты) и сам катализатор находятся в одной фазе (одном агрегатном состоянии), то реакции называются гомогенными; если же участники реакции и катализатор находятся в разных агрегатных состояниях, то реакции называются гетерогенными. Например, реакция окисления сложного эфира в водном растворе катализируется кислотами. При этом все участники находятся в жидкой фазе. Эта реакция гомогенная каталитическая. Если же участники реакции газообразны, а катализатор твердый (как например, при синтезе аммиака участники реакции газообразны, а катализатор – железо – твердый), то реакция гетерогенная каталитическая.

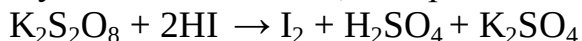
Примером гомогенных каталитических реакций могут явиться реакции этерификации и омыления сложных эфиров, скорость которых сильно зависит от концентрации водородных ионов; разложение пероксида водорода под действием ионов в растворе, инверсии сахарозы, мутаротации глюкозы, полимеризации олефинов в жидкой и паровой фазе под действием BF_3 и HF , алкилирования парафинов или бензола олефинами в присутствии BF_3 или HF и др. Очень широко распространены гомогенные каталитические реакции в природе. Синтез белков и обмен веществ в биологических объектах совершается в присутствии биокатализаторов, получивших название ферментов.

Химические процессы обычно идут через промежуточное активное состояние. В случае гомогенных каталитических реакций таким переходным состоянием является образование промежуточного соединения, чаще всего одного из исходных веществ с катализатором. Хотя экспериментальное

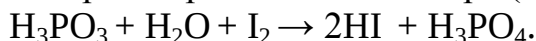
обнаружение промежуточных веществ – задача очень трудная, в некоторых случаях все же их образование может быть установлено. Так, например, реакция окисления фосфористой кислоты персульфатом калия



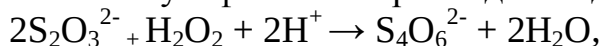
ускоряется в присутствии HI . При этом бесцветный раствор в течение реакции окрашивается в бурый цвет, указывающий на выделение иода, а к концу реакции раствор вновь становится бесцветным. Это объясняется протеканием реакции в две стадии с образованием активного промежуточного вещества, которым в данном случае является иод,



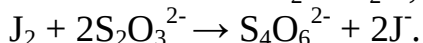
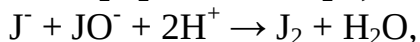
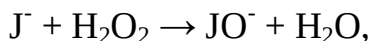
и реакции регенерации катализатора (HI) и образования фосфорной кислоты



Другим примером реакции, идущей через промежуточные стадии, является окисление тиосульфатона пероксидом водорода в кислой среде



катализируемое иодид-ионами. Эта реакция идет в три стадии с образованием двух промежуточных веществ JO^- и J_2 по следующим уравнениям:



Ускорение процесса при участии катализатора в подавляющем большинстве случаев происходит за счет снижения энергии активации в результате образования промежуточного продукта по сравнению с энергией активации образования гомогенного активного комплекса.

Распад пероксида водорода в водном растворе ускоряется многими ионами, например Fe^{3+} , Fe^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} и др.

На примере этой реакции Е.Н. Шпитальским в 1926 году были сформулированы основные положения теории промежуточных соединений в гомогенном катализе:

1. Катализатор является таким веществом, которое переводит реагирующее вещество в реакционноспособное состояние, представляющее неустойчивое промежуточное соединение.
2. Образование промежуточного соединения является относительно быстро протекающим обратимым процессом.
3. Неустойчивое промежуточное соединение относительно медленно распадается на продукты реакции и молекулу катализатора.
4. Общая скорость процесса пропорциональна концентрации промежуточного продукта.

2. Гетерогенные каталитические реакции

В гетерогенных процессах реагирующие компоненты системы находятся в разных фазах и, естественно, реакция протекает в пограничном слое – на границе раздела фаз. Практически наиболее частым случаем является комбинация твердого тела с жидкой или газообразной фазами.

Поэтому в случае гетерогенных процессов особую важность приобретает транспорт вещества из объема жидкости или газа к твердой поверхности. Скорость процесса часто определяется диффузией реагирующих веществ к активным областям системы. Диффузия описывается законом Фика

$$dq = -D \sigma \text{grad } c dt \quad (21)$$

где dq – количество вещества, проходящее за время dt через поверхность σ ; D – коэффициент диффузии; $\text{grad } c$ – градиент концентрации. Скорость диффузии кинетически подчиняется уравнению первого порядка, что широко подтверждается опытом.

Приближенно скорость диффузии увеличивается с повышением температуры по закону, аналогичному уравнению Аррениуса

$$D = ke^{-E/RT} \quad (22)$$

Однако следует отметить, что величина E редко превышает 1000 – 2000 кал·моль⁻¹, то есть во много раз меньше энергий активации большинства химических реакций. Следовательно, с повышением температуры скорость диффузии будет расти значительно медленнее по сравнению с ростом скорости химического процесса.

Основной руководящей идеей в объяснении действия гетерогенного катализатора явилась теория промежуточных соединений, предложенная впервые Сабатье, и потом развитая во многих работах, у нас особенно школой Н.Д. Зелинского.

Согласно этой идее, гетерогенный катализатор образует с одним из реагентов промежуточное соединение, активируя данный реагент и облегчая реакцию. Типичными промежуточными соединениями являются сорбционные соединения типа:



Отсюда следует и один из основных принципов гетерогенного катализа: катализатор обладает физическим или химическим сродством к одному или нескольким реагентам.

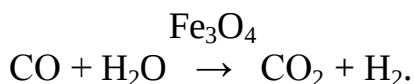
Так, например, гидрогенизационные и дегидрогенизационные катализаторы Pt, Ni, Pd, Cu и др. легко сорбируют водород, образуя с ним промежуточные соединения (палладий даже способен растворять газообразный водород).

Гидратирующие и дегидратирующие катализаторы, например, Al_2O_3 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, обладают способностью образовывать гидратного типа соединения с водой; их действие в реакции дегидратации спиртов, таким образом, аналогично действию серной кислоты.

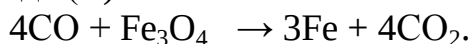
Аналогичные явления имеют место и на окислительных катализаторах: платина и палладий легко образуют с кислородом сорбционные поверхностные соединения; оксид меди (II) легко восстанавливается до металлической меди, и снова окисляется до CuO . Ванадий образует ряд оксидов разных степеней окисления, легко переходящих друг в друга.

Таким образом, важно не только одно сродство катализатора к реагирующему веществу, но и лабильность, неустойчивость получающегося промежуточного соединения, легко вновь распадающегося при

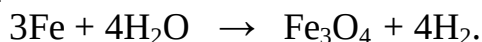
взаимодействии со вторым реагирующим компонентом на продукты реакции и вновь готовый к действию катализатор. Любопытный пример подобной регенерации катализатора дает получение водяного газа на оксиде железа (II, III), которое может быть изображено следующим стехиометрическим уравнением:



Первой стадией этого процесса является восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода (II)



Затем железо, взаимодействуя с водой, дает водород и регенерируется в Fe_3O_4



Оба эти процесса и дают в сумме приведенное выше стехиометрическое уравнение.

Практически важным свойством гетерогенного катализатора, как и всякого катализатора, является специфичность его действия. Разные катализаторы могут направлять процесс по совершенно различным путям. Так, например, из этилового спирта могут быть получены семь различных продуктов в зависимости от выбора катализатора или условий его применения.

Специфичность действия катализатора, позволяя вести процесс в желательном направлении, является одним из основных свойств, используемых при практическом применении катализа в промышленности. С точки зрения теории промежуточных продуктов избирательное каталитическое действие связано с образованием промежуточных соединений разной химической природы на разных катализаторах.

Установлено, что присутствие в реагирующей смеси некоторых веществ, часто в совершенно ничтожном количестве, способно понижать или полностью подавлять активность катализатора. Такие вещества получили название каталитических ядов, а само явление – отравления катализаторов. Типичными каталитическими ядами являются: соединения серы (H_2S , CS_2 , тиофен, меркаптаны и др.), синильная кислота (HCN), монооксид углерода (CO), свободные галогены (I_2 , Cl_2 , Br_2), ртуть и соли ртути, соединения фосфора, мышьяка, свинца и др. Отравление катализатора происходит вследствие сорбции яда на поверхности катализатора, в результате чего затрудняется доступ к ней реагирующих веществ. Поскольку сорбция может быть обратимой и необратимой, различают обратимое и необратимое отравление. Так, например, платиновый катализатор отравляется в присутствии CO и CS_2 , однако при внесении его в чистую исходную смесь газов активность быстро восстанавливается. При отравлении же H_2S и PH_3 платина необратимо полностью дезактивируется.

Явление отравления сыграло большую роль в развитии теории катализа. Практически же очень важно тщательно предохранять

катализаторы от отравления, предъявляя специальные требования к аппаратуре и очистке исходных веществ.

Иногда действие яда удается использовать для направления процесса в желательном направлении (благоприятствующее отравление).

Прибавление к катализатору вещества, которое само по себе является каталитически недействительным, вызывает, иногда весьма значительное повышение эффективности процесса. Такие вещества получили название промоторов. Как правило, эффективность действия промотора зависит от его количества – наблюдаются максимумы активности при определенном составе смешанного катализатора.

Явление промотирования находит большое применение в каталитической практике, позволяя повышать активность, срок действия и избирательность катализатора.

3. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в статических условиях и потоке

Будем рассматривать гетерогенные каталитические реакции, когда катализатор твердый, а реагирующие вещества и продукты реакции газообразны. Причем, вначале ограничимся случаем, когда реагирует одно вещество, а продукты реакции не тормозят процесса. Примерами такого типа реакций могут быть реакции распада некоторых веществ, например, распад NH_3 на платине, метана на угле и др.

В типичном гетерогенном процессе реагируют только те вещества, которые адсорбированы на поверхности. Скорость V гетерогенной химической реакции определяется как количество вещества, реагирующего в единицу времени на единицу площади поверхности катализатора, то есть

$$V = \frac{dx}{Sdt}, \quad (23)$$

где x – количество реагирующего вещества в момент времени t , а S – общая площадь катализатора, на которой идет химический процесс.

Скорость гетерогенного химического процесса, согласно постулату химической кинетики, прямо пропорциональна поверхностной концентрации веществ. Последняя величина прямо пропорциональна доле поверхности σ , занятой молекулами реагирующего вещества на единице площади катализатора. Так как поверхность данного катализатора постоянна, то величину общей поверхности катализатора можно ввести в константу скорости процесса k' , то есть принять

$$k'S = k \quad (24)$$

Поэтому можно записать уравнение

$$\frac{dx}{dt} = k\sigma \quad (25)$$

При малых давлениях поверхность, занятая адсорбированным веществом, прямо пропорциональна давлению. Эта область получила название области линейной адсорбции.

Если реагирует одно вещество, и адсорбция его мала, то уравнение кинетики гетерогенной реакции в этом случае соответствует уравнению первого порядка, так как концентрация реагирующего вещества, выраженная через его парциальное давление, входит в выражение в первой степени.

Если реагирующее вещество адсорбируется умеренно, то порядок такой реакции получается дробным. Такой дробный порядок является кажущимся. Истинный порядок реакции, протекающей на поверхности катализатора, является первым. Кажущийся порядок мы получаем потому, что в выражение кинетики входят величины, характеризующие изменение концентрации вещества не непосредственно на поверхности, а в объеме.

Если адсорбция реагирующего вещества сильная, то $\sigma=1$ и тогда

$$\frac{dx}{dt} = k \quad (26)$$

Как видно, кажущийся порядок реакции при этом получается нулевым, то есть можно считать, что парциальное давление реагирующего вещества в это выражение входит в нулевой степени.

Важно отметить, что кажущийся порядок гетерогенных реакций может для одной и той же реакции изменяться от нулевого, когда реакция проводится под большим давлением через переменный дробный порядок, до первого порядка, когда давление реагирующего вещества становится очень малым.

Иногда кинетика процессов осложняется торможением продуктами реакции. Эти продукты могут адсорбироваться на поверхности катализатора и тем самым уменьшать поверхность, занятую реагирующим веществом. Очевидно, это будет приводить к торможению процесса. Поэтому при расчете поверхности, занятой реагирующим веществом, надо учитывать адсорбцию продуктов распада.

Если гетерогенная химическая реакция протекает в потоке, то есть если реагирующие вещества движутся в трубке через неподвижно закрепленный твердый катализатор, то скорость V_s гетерогенной химической реакции можно записать

$$V_s = \frac{V_p dl}{dS}, \quad (27)$$

где V – скорость, которая определяется количеством вещества, реагирующего в единицу времени в единице объема. Эта величина в выражении (27) умножается на элемент объема ρdl и делится на элемент поверхности dS . В результате получаем количество вещества, реагирующего в единицу времени на единицу площади поверхности катализатора. В данном случае ρ – площадь сечения трубки, свободного от катализатора. Величина dS соответствует площади катализатора, заполняющего элемент трубки длиной dl .

Для гетерогенной реакции в кинетической области ее протекания, как известно, количество реагирующего вещества в единицу времени на единицу

площади катализатора прямо пропорционально поверхности, занятой реагирующим веществом на единицу поверхности.

Каталитический крекинг углеводородов, так же как и термический крекинг, является необратимой реакцией первого порядка. В общем виде эту реакцию можно записать следующим образом:

$A \rightarrow v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_n A_n$, где A – исходное вещество, A_n – продукты распада, v_n – стехиометрические коэффициенты, которые при такой записи могут быть дробными. Вещество A может быть как индивидуальным, так и смесью веществ. Например, для крекинга определенной нефтяной фракции под A можно подразумевать эту фракцию, то есть вещества, входящие в эту фракцию можно рассматривать как одно вещество. В результате крекинга углеводородов, кроме газа и легко кипящих продуктов, образуются высокомолекулярные продукты и так называемый кокс, который является смесью бедных водородом высокомолекулярных углеводородов. Эти высокомолекулярные продукты сильно адсорбируются на поверхности катализатора. Поэтому реакцию каталитического крекинга можно рассматривать гетерогенную химическую реакцию первого порядка, для которой характерна слабая адсорбция исходных веществ и сильная адсорбция некоторых продуктов реакции.

Если о скорости процесса судить не по общему превращению, а по выходу промежуточных продуктов, то реакцию крекинга нельзя уже рассматривать как необратимую реакцию первого порядка. В этом случае ее надо рассматривать как последовательную химическую реакцию, так как образующиеся легко кипящие углеводороды подвергаются дальнейшему распаду до конечных продуктов, которыми являются газ и «кокс».

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение положительному и отрицательному катализу.
2. Промежуточные стадии в гомогенном катализе.
3. В чем заключается сущность кислотно-основного катализа?
4. Основные характерные черты гетерогенных каталитических процессов.
5. Кто предложил теорию промежуточных соединений?

Лекция 6. Фундаментальные уравнения термодинамики

1. Первый и второй законы термодинамики

В основе термохимии лежит закон русского академика Г.И. Гесса (1836–1840), который гласит: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути и числа промежуточных стадий, а определяется лишь природой и состоянием исходных и конечных веществ. Этот закон – следствие первого закона (начала) термодинамики, являющегося частным случаем закона

сохранения и превращения энергии в применении к процессам, связанным с превращениями теплоты и работы.

Все теоретические выводы термодинамики основаны на использовании первого начала термодинамики, которое утверждает, что в любой изолированной системе общее количество энергии постоянно. Тем самым постулируется закон эквивалентности разных форм энергии: разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных количествах. Можно встретить и другие формулировки первого закона. Например, вечный двигатель первого рода невозможен; иными словами, нельзя создать машину, которая производила бы механическую работу без затраты энергии. Этот закон может быть сформулирован и так: в любом процессе тепло Q , сообщаемое системе, идет на увеличение внутренней энергии ΔU и работу A , совершаемую системой, что выражается уравнением

$$Q = \Delta U + A \quad (28)$$

Пусть к закрытой термодинамической системе подведено количество теплоты Q , которая идет на увеличение внутренней энергии U и на совершение системой работы A .

Тогда первый закон может формулироваться так:

в любом термодинамическом процессе приращение внутренней энергии системы равно количеству сообщаемой системе теплоты за вычетом количества работы A , совершаемой системой:

$$\Delta U = Q - A \quad (29)$$

Внутренняя энергия U — это та энергия, которая в скрытой форме заключена в каждом теле, и складывается из кинетической энергии движения всех частиц системы (электронов, колебательной, вращательной и поступательной энергии ядер, атомов и молекул) и потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия:

$$U = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр} + E_{пост} + E_{межмол. \text{ взаим.}} \quad (30)$$

U не включает кинетическую и потенциальную энергию, обусловленную движением и положением системы в пространстве.

Внутренняя энергия реального тела зависит также от его природы и объема, так как объем определяет расстояние между частицами, а значит, и энергию их взаимодействия. Таким образом, количество внутренней энергии зависит от природы и массы тела, а также от параметров состояния (p , V , T). Следовательно, внутренняя энергия — это функция параметров состояния, или короче функция состояния.

Абсолютное значение внутренней энергии вещества определить невозможно, но экспериментально при химических реакциях, фазовых переходах, образованиях и разбавлениях растворов можно найти ее изменение, которое не зависит от пути процесса, а определяется начальным и конечным состоянием системы $\Delta U = U_2 - U_1$

$$(31)$$

Тепловые эффекты химических реакций зависят не только от природы и количества веществ, их агрегатных состояний, кристаллических модификаций, но и от условий протекания (p, V, T).

О тепловом эффекте недостаточно сказать, что это теплота, выделяемая или поглощаемая при необратимом течении химической реакции. Необходимы определенные условия, а именно: 1) объем или давление в течение реакции остается постоянным; 2) единственной работой, совершаемой системой, является работа расширения; 3) температура исходных и конечных веществ одинакова.

В соответствии с первым условием различают тепловые эффекты химических реакций при постоянном объеме Q_V и при постоянном давлении Q_P .

Если химическая реакция протекает в изохорно-изотермическом режиме ($V, T = \text{const}$), работа расширения отсутствует, и уравнение первого начала термодинамики принимает вид $Q_V = \Delta U$ (32)

Тепловой эффект химической реакции изохорного процесса равен изменению внутренней энергии системы.

Энтальпия – свойство вещества, подобно внутренней энергии оно зависит от природы и массы вещества, а также от условий его существования, т.е. является функцией состояния системы. Поэтому изменение энтальпии определяется только начальным и конечным состоянием системы, и не зависит от пути перехода

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (33)$$

Для кругового процесса изменение энтальпии равно нулю

$$\oint dH = 0 \quad (34)$$

Физический смысл энтальпии можно представить следующим образом. Если нагреть газ при $V = \text{const}$, то вся поглощаемая газом теплота идет на повышение его температуры и увеличение внутренней энергии ΔU_V . Если это же количество тепла затратить на нагревание газа при $p = \text{const}$, для сохранения постоянства давления он будет расширяться, расходуя часть поглощенной теплоты. Поэтому изменение энтальпии включает в себя изменение внутренней энергии ΔU_P и то количество тепла, которое расходуется на расширение системы

$$Q_P = \Delta H = \Delta U_P + p \Delta V \quad (35)$$

Очевидно, что если $Q_V = Q_P$, то $\Delta U_V > \Delta U_P$.

Таким образом, энтальпия представляет собой энергию расширенной системы.

Абсолютное значение энтальпии, так же как и внутренней энергии, не может быть определено.

Тепловые эффекты ΔU и ΔH экспериментально измеряют в специальных приборах – калориметрах. Количество выделившегося (или поглотившегося) тепла при условии $V = \text{const}$ есть мера ΔU , а при условии $p = \text{const}$ – мера ΔH .

Если все вещества (участники реакции) находятся в конденсированном состоянии, то $\Delta U \approx \Delta H$ и тепловые эффекты Q_p и Q_v примерно равны между собой.

Первый закон термодинамики постулирует эквивалентность различных форм энергии, не позволяет предсказать, будет ли данный процесс положительным или отрицательным.

Например, сам переход теплоты от холодного тела к горячему не противоречит первому закону, также как и разложение CO_2 или H_2O при комнатной температуре.

На вопрос о том, пойдет ли данный процесс (х.р.), самопроизвольно, и какими параметрами будет характеризоваться, когда в ней установится равновесие, можно получить ответ с помощью второго закона термодинамики.

II закон термодинамики (II з. т.) – это критерий, определяющий возможность и направление протекания процесса.

II закон термодинамики – *постулат*, сформулирован значительно раньше первого закона термодинамики (I з. т.). Возник на основе анализа действия тепловых машин (в 1824 г. французский инженер Карно установил зависимость между исчезающей теплотой и возникающей работой). Он показал, что получение работы за счет запаса теплоты происходит только благодаря переносу теплоты от более к менее нагретому телу (рис. 3).

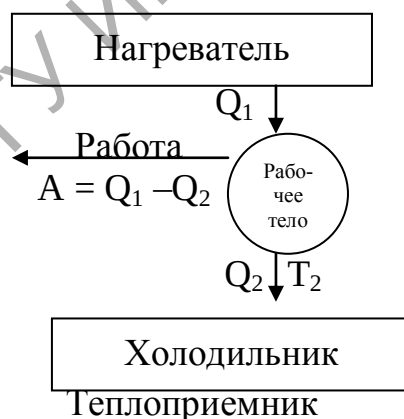


Рис.3. – Схема циклического процесса в тепловой машине

Q_2 – переходит к холодильнику, т.е. рассеивается в окружающую среду.

Экономичность циклического теплового движения оценивается КПД η , коэффициентом полезного действия, который не зависит от природы рабочего вещества, а зависит от T_1 и T_2 :

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (36)$$

Для элементарного процесса T_1 и T_2 мало отличаются.

$$\frac{\delta A}{Q} = \frac{\delta T}{T} \quad (37)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (38)$$

$\frac{Q}{T}$ - приведенная теплота.

Оба уравнения (37) и (38) являются математическим выражением II закона термодинамики. Формулировки II з.т. – многочисленны.

Постулат Клаузиуса: Q не может переходить самопроизвольно от холодного тела к горячему, т.е. невозможен процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой.

Постулат Томсона: Теплота наиболее холодного из участвующих в процессе тел не может служить источником работы.

Неизвестны случаи, которые противоречили бы этим постулатам, то есть: вечный двигатель второго рода невозможен, т.е. нельзя построить такую машину, которая бы работала за счет теплоты окружающей среды без разности температур.

Основной смысл и значение второго закона термодинамики

В природе существуют процессы, которые могут протекать самопроизвольно, т.е. без затраты работы извне. Например, опускание груза на более низкий уровень, взаимная нейтрализация сильной кислоты и сильного основания, любая реакция используемая в работающем гальваническом элементе, сгорание горючего, ржавление железа и др. Процессы этой группы называют положительными, в отличие от процессов, требующих затраты работы, которые называют отрицательными.

Основными положениями первого закона являются утверждения о постоянстве количества внутренней энергии, содержащейся в какой-нибудь изолированной системе, и об эквивалентности различных форм E, а также соотношения, связывающие изменения внутреннее E системы с количеством поступившей теплоты и произведённой работы. При этом первый закон не касается характера, возможности и направления тех процессов, при которых могут или будут происходить те или иные превращения E.

Второй же закон определяет прежде всего, какие из процессов в рассматриваемой системе при заданных температуре, давлении, концентрации и прочих факторах могут протекать самопроизвольно (т.е. без затраты работы извне); каково количество работы, которое может быть получено при этом, и каков предел возможного самопроизвольного течения процесса, т.е. каково состояние равновесия данных условий.

Второй закон даёт возможность определить далее, какими должны быть внешние условия, чтобы интересующий нас процесс мог происходить в нужном нам направлении и в требуемой степени. Для процессов, требующих затраты работы, с помощью второго закона можно определить количество

работы, необходимое для определения процесса, и зависимость этого количества от внешних условий.

Второй закон термодинамики применим лишь к системам из большого числа частиц, т.е. таким, поведение которых может быть выражено законами статистики.

Возможность и направление самопроизвольного протекания процессов.

В отношении некоторых частных групп процессов и явлений опытным путём выявлен тот критерий, которым определяется возможность самопроизвольного течения процесса и возможный предел его протекания. Теплота может переходить самопроизвольно только от тела, обладающего более высокой температурой, к телу с более низкой температурой, причём температура первого из них будет при этом понижаться, а второго – повышаться; известно также, что переход этот может происходить самопроизвольно, лишь до того состояния, когда температура обоих тел станут равными.

Другой пример. Если соединить между собой два сосуда, содержащие какой-нибудь газ, то самопроизвольный переход газа из одного сосуда в другой возможен лишь в том случае, когда давление в этих сосудах неодинаково. Газ будет переходить из сосуда, в котором давление этого газа больше, в сосуд с меньшим давлением. Переход газа может совершаться самопроизвольно только до того состояния, при котором давление в обоих сосудах будет одинаковым.

Таким образом, для каждого из таких процессов существует некоторый критерий определяющий направление возможного самопроизвольного перехода и его предел (т.е. состояние равновесия). Для перехода теплоты таким критерием является температура, для перехода газа – давление.

Таким образом, этот метод может быть выражен следующим положением: самопроизвольное протекание процесса взаимодействия между различными частями системы возможно только в направлении выравнивания фактора интенсивности (температуры, давления, электрического потенциала и др.) для всех частей системы; достижение одинакового значения этого фактора является пределом самопроизвольного течения процесса в данных условиях.

Этот метод неприменим к системам однородным или вообще процессов, протекание которых не вызывается неоднородностью системы, он не применим в частности, к гомогенным химическим реакциям.

Второй метод является более общим, т.к. применим и к процессам, совершающимся в однородных системах. Он выражается и в следующем положении, тоже вытекающим из второго закона термодинамики: для любой термодинамической системы, при данных условиях её существования всегда имеется некоторый общий критерий, которым характеризует возможность, направление и предел самопроизвольного протекания термодинамических процессов.

Например, для изолированных систем таким критерием служит энтропия S .

Второй закон термодинамики устанавливает, что *в изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс может идти самопроизвольно только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением.*

Это не означает, что осуществление процессов в обратном направлении невозможно, но такие (обратные) процессы не могут совершаться самопроизвольно и для их проведения требуется затрата работы извне. Мы можем переводить теплоту из одного тела к другому и в том случае, если эти тела обладают в начале одинаковой температуре. Взаимодействие водорода и кислорода с образованием воды может происходить самопроизвольно, и осуществление этой реакции даёт возможность получать соответствующее количество работы. Но, затрачивая работу, можно осуществить и обратную реакцию – разложение H_2O на H_2 и O_2 , - например, путём электролиза.

Статическая природа второго закона термодинамики

Второй закон относится исключительно к системам из очень большого числа частиц, т.к. только к этим системам строго применимы законы статистики.

Кинематическая теория газов показывает, что такие понятия, как температура и давление обладают по существу статической природой, т.е. являются выражением некоторых свойств вещества, обусловленных совместным действием очень большого числа частиц. Температура определяется средней кинетической E поступательного движения. Точно так же давление газа выражает суммарный эффект ударов молекул о стенку сосуда и является величиной, средней для большого числа молекул, которые обладают в момент удара самыми различными количествами движения и ударяются о стенку под самыми различными углами.

Второй закон термодинамики устанавливает критерии большей или меньшей вероятностей сравниваемых состояний и то, что в системе, состоящей из большого числа частиц, самопроизвольно могут происходить переходы только из состояния менее вероятного в состояние более вероятное.

Так, возможность самопроизвольного перехода теплоты от более горячего тела к более холодному можно объяснить так. Если в одной части системы, состоящей из двух тел разной температуры, находятся молекулы, обладающие в среднем большей кинетической энергией, чем в другой, то в результате беспорядочно происходящих соударений между молекулами в конце концов должно установиться равномерное распределение средней кинетической энергии их движения во всех элементах объёма, что и будет отвечать выравниванию температуры.

2. Фундаментальные уравнения термодинамики

Уравнение состояния идеального газа имеет вид $pV = nRT$ (39)

и $p\Delta V = \Delta nRT$ (40)

$Q_p = Q_v + p\Delta V = Q_v + \Delta nRT$ (41)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (42)$$

Термодинамика исторически возникла при рассмотрении превращений теплоты в механическую работу. Термодинамика – это наука, изучающая взаимопревращения теплоты, работы и различных видов энергии. Она базируется на четырех постулатах, твердо установленных на основе общих законов природы, которые вытекают из более общих законов природы (нулевой, первый, второй и третий законы термодинамики). Применение этих постулатов к химическим и фазовым превращениям составляет содержание химической термодинамики.

Термодинамика не рассматривает «внутренний мир», т.е. атомную и молекулярную структуру вещества. Ее уравнения справедливы только для описания макроскопических свойств систем. Сопоставляя эти свойства в исходном и конечном состояниях, термодинамика количественно описывает происходящие в системе процессы (следует отметить, что механизм и скорость протекания термодинамика не рассматривает).

Остановимся на некоторых основных термодинамических понятиях и определениях.

Термодинамическая система – это отдельное тело или группа тел, выделяемых (реально или мысленно) для рассмотрения из окружающей среды. Все, что не входит в термодинамическую систему, называется окружающей средой. Система должна обязательно содержать большое число молекул, так как системы с малым числом в термодинамике не рассматриваются.

Изолированная система – это система, которая лишена возможности обмена и веществом и энергией с окружающей средой.

Закрытая (замкнутая) система – система, которая в ходе химического процесса обменивается с окружающей средой только энергией (например, закрытый сосуд с химическим веществом, баллон с газом).

Открытая система – это система, которая может обмениваться с окружающей средой и веществом и энергией (например, живой организм).

Термодинамические свойства системы: состояние системы характеризуется совокупностью физических и химических свойств – объем V , температура T , энергия Q , число молей n , а также плотность, концентрация, теплоемкость и др.

Параметры состояния – независимые переменные, выбираемые для однозначной характеристики термодинамической системы. Например, для характеристики газа из трех параметров (давление p , объем V , температура T) выбирают два.

Интенсивные параметры состояния – не зависят от количества вещества (T , p , концентрация и др.), при взаимодействии систем они выравниваются.

Экстенсивные параметры состояния – пропорциональны количеству вещества системы (V , масса, количество электричества и др.), при взаимодействии систем они суммируются.

Таким образом, важнейшие параметры состояния – p , V , T .

Всякое изменение параметров состояния называется термодинамическим процессом:

- а) изотермический процесс, $T = \text{const}$;
- б) изобарный процесс, $p = \text{const}$;
- в) изохорный процесс, $V = \text{const}$;
- г) адиабатический процесс ($Q=0$), в котором нет обмена теплотой между системой и окружающей средой;
- д) изобарно-изотермический процесс, $p = \text{const}$, $T = \text{const}$;
- е) изохорно-изотермический процесс, $V = \text{const}$, $T = \text{const}$.

Круговым называется процесс, в результате которого параметры состояния системы возвращаются к своим первоначальным значениям.

Равновесным называется процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний.

Обратимым называется процесс, при котором имеется возможность возвращения системы из любого промежуточного или конечного состояния в исходное таким образом, чтобы во внешней среде не осталось никаких изменений.

3. Условия равновесия в однокомпонентных гетерогенных системах

Равновесным называется процесс, при котором система непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний.

Обратным называется процесс, при котором имеется возможность возвращения системы из любого промежуточного или конечного состояния в исходное таким образом, чтобы во внешней среде не отмечалось никаких изменений.

Все реальные процессы протекают с конечной скоростью и не являются равновесными или обратимыми. Зачем же вводится такое понятие?

При обратимом процессе работа, совершаемая системой при переходе из начального состояния в конечное – $\max$, а работа, затрачиваемая на обратный перевод – $\min$.

Однокомпонентная система состоит из индивидуального вещества, которое может существовать в различных агрегатных состояниях (твердые, жидкие, парообразные) и в различных твердых состояниях – аллотропических модификациях (например, сера моноклинная, ромбическая; углерод в виде аморфного угля, графита, алмаза и т.д.).

Состояние однокомпонентных систем определяют две независимые переменные, обычно давление и температура. Все другие переменные являются функциями этих двух. Так, молярный объем определяется уравнением состояния, которое, правда, известно лишь в немногих случаях (например, для идеального газа), но принципиально существует для любого агрегатного состояния для всех веществ.

Таким образом, диаграмма состояния однокомпонентной системы изображается на плоскости (две переменные).

Можно, конечно, строить объемные диаграммы, добавляя к двум независимым переменным любую их функцию (мольный объем, мольную энтропию, теплоемкость и т.д.), но это уже будут произвольные диаграммы. С таким же успехом можно было бы построить и четырехмерную диаграмму p, T, v, S и т.д.

Согласно правилу фаз ($f=n+2-K$) максимальное число фаз, находящихся в равновесии, для однокомпонентной системы равно трем (0 степеней свободы).

В этом случае система инвариантна, и на диаграмме должна изображаться точкой. Если изменять в такой системе p или T , то одна из фаз исчезнет, и система станет двухфазной. Тогда она будет иметь $f=1+2-2=1$ степень свободы и должна изображаться линией. При изменении переменных в тройной точке может исчезнуть любая из трех фаз, поэтому с тройной точкой будут сопряжены три двухфазные системы (три линии).

Если в двухфазной системе менять одну из переменных (p или T), то другая переменная перестанет быть независимой, а будет изменяться так, как это следует из уравнения линии.

Если изменять произвольно обе переменные, то система будет состоять из одной фазы. Тогда она изобразится плоскостями, ограниченными кривыми, и внутри этих областей можно менять произвольно обе переменные.

При равновесии в гетерогенных системах в реакции участвуют вещества, находящиеся в различных фазах: газ – твердое вещество, газ – жидкость, жидкость – твердое вещество.

Примеры таких реакций: $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ и т.д.

Общее условие химического равновесия остается неизменным:

$$\sum v_i \mu_i = 0, \quad (43)$$

где μ_i – химические потенциалы.

Условие равновесия между фазами, как известно, можно записать в виде равенства химических потенциалов $\mu_1 = \mu_2$. Если $\mu_1 > \mu_2$, то равновесия не будет. Вещество будет переходить из первой фазы во вторую, и при этих условиях вторая фаза более устойчива. Если пар считать идеальным газом, то

$$\mu_n = \mu_n^0 + RT \ln p, \quad (44)$$

поэтому можно сказать, что при $T = \text{const}$ более устойчива та фаза, давление пара над которой при данных условиях меньше. Устанавливается равновесие между переохлажденной жидкостью и паром. Давление пара над переохлажденной жидкостью при данной температуре больше, чем над твердой фазой. Поэтому переохлажденная жидкость неустойчива, и должна переходить в твердое состояние. Такое неустойчивое равновесие называют метастабильным равновесием.

Существование метастабильных состояний объясняется тем, что для образования новой фазы необходима работа на создание поверхности раздела. Поэтому вначале в таком процессе изобарно-изотермический потенциал возрастает. Лишь при определенной величине зародышей процесс

будет протекать самопроизвольно. Кроме переохлажденной жидкости экспериментально можно наблюдать переохлажденный пар и пересыщенный раствор. Возможны и твердые метастабильные состояния по отношению к другим твердым состояниям.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение термодинамическому состоянию системы.
2. Охарактеризовать материально изолированную систему.
3. Почему первое начало термодинамики называют законом сохранения энергии?
4. Как называются процессы, в течение которых энтропия не изменяется?
5. Дать характеристику изобарно-изотермического потенциала.

Лекция 7. Теория термодинамического равновесия

1. Различные виды равновесия.

Характер равновесия термодинамических систем, как и характер равновесия механических систем, может быть весьма различным. Равновесие может быть устойчивым (например, если шарик находится в самой низкой точке гладкой плоскости) и неустойчивым (если шарик находится в наивысшем положении на жесткой поверхности и при малейшем отклонении от этого положения возникает сила, стремящаяся удалить шарик от наивысшего положения).

В окружающей среде происходят непрерывные изменения, которые влияют и на равновесную систему; в частности, всегда возможны совершенно незначительные смещения из положения равновесия. Если равновесие устойчиво, то система неизменно будет возвращаться к равновесному положению. В случае же неустойчивого равновесия ничтожно малые смещения вызовут дальнейшие отклонения от состояния равновесия. Таким образом, неустойчивые равновесия не наблюдаются никогда.

Любое тело (шар, кубик, тело произвольной формы) оказывается в равновесии на горизонтальной идеально гладкой доске. Где бы на этой доске ни находилось тело, на него действуют его вес и реакция доски, уравновешивающие друг друга. Таким образом, равновесие не нарушается с изменением места на доске. Такое равновесие называется безразличным. Обратим внимание на то, что для выяснения вопроса, устойчиво равновесие или неустойчиво, рассматривают поведение тела в бесконечной близости от положения равновесия, т.е. рассматривают бесконечно малые перемещения.

Обыкновенно устойчивое равновесие называют стабильным, неустойчивое – лабильным, а менее устойчивое из двух стабильных состояний – метастабильным.

Равновесие термодинамических систем также бывает стабильное, метастабильное, лабильное (неустойчивое) и безразличное.

Приведем примеры стабильного и метастабильного равновесия.

Пусть газ постоянного состава заключен в цилиндр с поршнем, причем трения между стенками цилиндра и поршня нет; цилиндр и поршень – диаметрические. Если температура τ и давление p_e среды равны соответственно температуре t и давлению p газа, то газ будет в равновесии. При $\tau = \text{const}$ увеличим p_e на бесконечно малую величину dp_e ; это нарушит равновесие, и поршень начнет опускаться. Но при изотермическом уменьшении объема газа его давление будет возрастать, и достигнет значения $p + dp = p_e + dp_e$. С этого момента движение поршня прекратится, и наступит новое состояние равновесия, бесконечно близкое к первоначальному состоянию.

Если внешнее давление довести до начального значения p_e , то поршень начнет подниматься; при постоянной температуре это приведет к уменьшению давления газа; когда оно станет равным p , поршень остановится, и газ вернется к начальному состоянию равновесия. Все эти рассуждения справедливы в предположении, что при выбранных p и t газ не может превратиться в жидкость.

Итак, здесь бесконечно малое изменение в окружающей среде привело к бесконечно малому изменению равновесного состояния; по устранении причины, вызвавшей изменение, система вернулась к начальному равновесному состоянию. Следовательно, равновесие газа постоянного состава – равновесие стабильное.

Если при постоянном давлении $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$ отнимать постепенно теплоту у воды, то температура, понижаясь, дойдет до 0°C , после чего дальнейшее отнятие теплоты приводит обычно к превращению воды в лед. Однако при некоторых мерах предосторожности, продолжая отнимать теплоту после того, как температура достигла 0°C , можно понижать температуру так, чтобы вода осталась жидкой. Это состояние устойчиво, потому что небольшие изменения температуры в ту или другую сторону не изменяют агрегатного состояния воды; но оно не абсолютно устойчиво, так как если в такую воду внести кристаллик льда, температура весьма быстро поднимется до 0°C , и часть жидкости замерзнет.

Рассмотрим еще газовую смесь из 4 в. ч. водорода и 32 в. ч. кислорода. При комнатной температуре и давлении 760 мм рт. ст. эта смесь устойчива: небольшие изменения давления и температуры не вызывают изменения химического состава. Но достаточно электрической искры, чтобы превратить эту смесь почти целиком в воду.

В обоих рассмотренных случаях (вода при $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$ и $t < 0^\circ \text{C}$; смесь водорода и кислорода) равновесие метастабильное, так как, оказываясь устойчивым относительно некоторых изменений, оно нарушается при других (введение кристаллика льда в воду, пропускание искры через смесь водорода и кислорода).

2. Критерии обратимости в качестве критериев равновесия.

Равновесие – необходимое условие обратимости процесса и, таким образом, каждое из состояний, через которые проходит система в обратимом процессе, оказывается состоянием равновесия.

Отсюда следует:

Критерии обратимости всегда являются вместе с тем критериями равновесия.

Этим обстоятельством и пользуются в термодинамике: определяют состояния, в которых может происходить обратимый процесс, и каждое такое состояние считают состоянием равновесия.

В настоящее время в термодинамике нет других средств нахождения состояний равновесия.

Энтропия как критерий направленности и равновесия процессов в изолированных системах.

Второй закон постулирует, что при самопроизвольном протекании процесса в изолированной системе ее энтропия возрастает, U , V сохраняются постоянными, нет теплообмена с окружающей средой ($\delta Q=0$).

Соотношение в этом случае принимает вид:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad (45)$$

общий вид второго закона термодинамики

$$dS \geq 0, \quad (46)$$

= – равновесный процесс,

> – неравновесный процесс.

Физический смысл энтропии. Существует три основные точки зрения:

1) термодинамическая,

$$\delta Q = TdS,$$

$$\delta A = pdV;$$

p – фактор интенсивности, V – фактор емкости.

2) молекулярно-кинетическая,

энтропия – мера беспорядочности движения молекул в системе (при нагревании S – увеличивается, при охлаждении – уменьшается).

3) статистическая, при которой энтропию S связывают с термодинамической вероятностью. Любое состояние системы, т.е. макросостояние может быть реализовано большим числом не различимых для нас микросостояний. Для описания микросостояний необходимы сведения о положении конкретной молекулы в пространстве и распределении энергии между ними. По физическому смыслу термодинамическая вероятность $W \geq 1$ (единственное микросостояние соответствует макросостоянию).

Уравнение Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (47)$$

где $k = \frac{R}{N}$ – постоянная Больцмана,

R – универсальная газовая постоянная,

N – число Авогадро.

Возрастание энтропии соответствует переходу к состоянию с большей термодинамической вероятностью (и наоборот), что не противоречит постулату Планка.

При абсолютном 0 колебательное квантовое число равно 0, $W=1$

$$S = \int_0^T \frac{C_{pimi}}{T} dT + \int_{T_i}^{T_{nn}} \frac{C_{pimi}}{T} dT + \frac{\Delta H_{nl}}{T_{nl}} + \int_{T_{nn}}^{T_{ки}} \frac{C_{pim}}{T} dT + \frac{\Delta H_{напообр}}{T_{ки}} + \int_T^{298} \frac{C_{piz}}{T} dT$$

(необходимые данные по теплоемкости, определяют для низких температур и теплоты фазовых переходов).

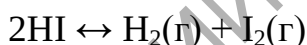
При $T=0K$ $C_p \approx C_v$.

ΔG (изобарный потенциал системы) уменьшается, когда в ней самопроизвольно протекает химическая реакция при достижении равновесия

$\Delta G - \min$.

Для того, чтобы оценить возможность самопроизвольного протекания реакции и охарактеризовать удаленность системы от состояния равновесия, нужно рассчитать ΔG при превращении стехиометрических количеств веществ в реакционной смеси при $p < T = \text{const}$.

Равновесие является динамическим по характеру, т.к. скорости прямой и обратной реакции одинаковы. Например, реакция этерификации обратима, когда $V_1 = V_2$.



$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$$

3. Некоторые условия устойчивости равновесия.

Сначала выведем условия устойчивости равновесия простейших (т.е. однородных, имеющих постоянный состав) систем, затем распространим эти условия на другие системы, и одновременно увидим, что устойчивость равновесия присуща не всем системам. Удобно рассмотреть две одинаковые системы и вызывать в них противоположные изменения. Эти системы будем считать частями, а их совокупность – системой.

Рассмотрим систему A , состоящую из двух одинаковых частей A' и A'' , отделенных диатермической диафрагмой, непроницаемой для материи. Предположим, что система находится в устойчивом равновесии; тогда, очевидно, каждая из ее частей также будет в устойчивом равновесии. Обозначим индексом 0 значения признаков в состоянии устойчивого

равновесия. Внутренняя энергия, объем и энтропия частей A' и A'' и системы A в этом состоянии будут записаны так:

$$U_0, V_0, S_0, U_0', V_0', S_0';$$

$$U_0 = U_0' + U_0'', V_0 = V_0' + V_0'', S_0 = S_0' + S_0''.$$

Внутреннюю энергию каждой части можно рассматривать как функцию объема и энтропии. При постоянных объемах частей изменения их внутренних энергий будут зависеть только от изменений энтропии.

В состоянии устойчивого равновесия теплоемкость C_V однородной системы положительна.

Иными словами: при изохорном сообщении положительной теплоты температура однородной системы в устойчивом равновесии повышается.

В состоянии устойчивого равновесия однородной системы изэнтропическое увеличение давления сопровождается уменьшением объема, и наоборот.

В состоянии устойчивого равновесия однородной системы постоянного состава изетермическое уменьшение объема вызывает увеличение давления, и наоборот.

Во всех системах, в которых давление зависит не только от температуры, равновесие может быть устойчивым; условиями устойчивости равновесия являются

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s < 0, \quad C_V > 0 \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t < 0, \quad C_p > 0 \quad (49)$$

В системах, составы которых могут изменяться, представляют большой интерес условия устойчивости равновесия относительно изменения состава.

Вопросы для самоконтроля

1. Приведите примеры устойчивого равновесия.
2. Что такое неустойчивое равновесие? Приведите примеры.
3. Приведите уравнение, отражающее общий вид второго закона термодинамики.
4. В чем заключается физический смысл энтропии?
5. Каковы условия устойчивости равновесия?

Лекция 8. Качественная теория растворов

1. Свойства химических потенциалов

При постоянных давлениях и температуре в неравновесной системе каждый компонент переходит из фазы, где его химический потенциал больше, в фазу с меньшим химическим потенциалом.

Для того, чтобы совместный переход нескольких компонентов из одной фазы в другую не осложнил рассмотрения, представим двухфазную систему, в которой фазы отделены полупроницаемой диафрагмой, пропускающей компонент A_r и непроницаемой для других. Пусть химические потенциалы μ_1 и μ_2 компонента A_r в фазах 1 и 2 неодинаковы, и должен начаться его переход из одной фазы в другую, причем температура и давления остаются постоянными. Так как диафрагма пропускает только компонент A_r , то изменение масс всех других компонентов равны нулю.

Доказано, что существует переход положительного электрического заряда от проводника с большим электростатическим потенциалом к проводнику с меньшим электростатическим потенциалом. По этому сходству величина μ названа химическим потенциалом.

Химические потенциалы зависят от состава фазы, т.е. от весовых (или мольных) долей компонентов. Изменение массы фазы при ее постоянном составе не влияет на химические потенциалы. Но если изменить массу только одного компонента, то изменяется состав фазы и химические потенциалы компонентов.

Пусть кроме массы компонента A_r массы остальных компонентов в фазе постоянны; тогда при изобарно-изотермическом увеличении массы A_r увеличивается химический потенциал A_r в этой фазе и, наоборот.

Мысленно представим фазу разбитой на две произвольные части (Φ' и Φ''). При этом составы обеих частей совершенно одинаковы, и их химические потенциалы тоже должны быть одинаковыми; обозначим этот потенциал через μ_r . Нарушим одинаковость составов обеих частей, перенеся элементарную массу компонента A_r из части Φ' в часть Φ'' , и отделим Φ' от Φ'' полупроницаемой диафрагмой, свободно пропускающей A_r . Вследствие созданного таким образом различия в составах Φ' и Φ'' становятся отдельными фазами, в которых химические потенциалы компонента A_r неодинаковы.

Очевидно, при неравенстве химических потенциалов равновесие в системе, состоящей из Φ' и Φ'' невозможно; для восстановления равновесия, имевшего место до переноса массы, должен начаться переход компонента A_r в обратном направлении, т.е. из Φ'' в Φ' .

В фазе, которая однокомпонентна и должна остаться такой, состав, а следовательно, и химический потенциал не изменяются при изменении массы. Иначе это можно аргументировать так: в однокомпонентной фазе химический потенциал совпадает с удельной свободной энтальпией, которая зависит только от давления и температуры.

Равновесие, нарушенное переносом массы, восстанавливается. Но равновесие, к которому система возвращается после устранения причин, вызвавших бесконечно малое отклонение от него, устойчиво.

Действительно, если после перенесения массы компонента A_r из Φ' в Φ'' равновесие нарушено и должен последовать переход массы из одной фазы в другую, то этому переходу должно соответствовать уменьшение свободной энтальпии всей системы.

Всякая фаза, образованная двумя и больше веществами и не являющаяся их химическим соединением, называется смесью, или раствором. Термин смесь употребляется большей частью в случаях, когда неодокомпонентная фаза газообразна; если же эта фаза жидкая или твердая, ее обычно называют раствором. Почти всегда за растворитель принимают то вещество, весовая или мольная доля которого значительно больше суммы весовых долей остальных веществ и близка к единице. Иногда, когда при данных давлении и температуре вещества, взятые в отдельности, находятся в различных агрегатных состояниях (например, вода и соль), в качестве растворителя рассматривают то из веществ, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием раствора.

2. Зависимость между температурой и составом смеси

С точки зрения термодинамики, нет оснований для разделения неодокомпонентных фаз на смеси и растворы и для разделения веществ, образующих раствор, на растворитель и растворимые.

Продолжая считать, что агрегатные состояния Φ' и Φ'' различны, легко убедиться, что скрытая теплота L_1 изотермического перехода единицы массы компонента A_r из Φ' в Φ'' может быть как положительной, так и отрицательной. Так, если фаза Φ' – твердая, а фаза Φ'' – жидкая (например, Φ' – лед, а Φ'' – раствор соли в воде), то $L_1 > 0$. Если Φ' – пар, а Φ'' – жидкость (например, Φ'' – раствор нелетучей соли в воде, Φ' – пар воды), то $L_1 < 0$.

В системе, состоящей из двухкомпонентной жидкости и пара, образованного одним из компонентов, изобарное увеличение массы общего компонента в жидкости понижает температуру равновесного сосуществования обеих фаз.

В системе, состоящей из двухкомпонентной жидкости и твердого тела, образованного одним из компонентов, изобарное увеличение массы общего компонента в жидкости повышает температуру равновесного сосуществования обеих фаз.

Слово изобарное относится к случаю, когда давление на обе фазы одинаково. Когда же p' и p'' различны, то слово изобарное нужно заменить словами: «при постоянных давлениях p' и p'' на фазы».

Относительно давлений p' и p'' нужно иметь в виду следующее. В одноконпонентных неоднородных системах равновесие возможно как при одинаковых давлениях на фазы, так и тогда, когда давления различны; различие давлений на фазы не является необходимым для равновесия. Это находится в связи с тем, что в одноконпонентных системах фазы отличаются или по агрегатному состоянию, или по

кристаллической форме; агрегатные состояния двух фаз однокомпонентной системы не могут быть вполне одинаковыми.

3. Осмотическое давление произвольной смеси

Двухкомпонентная и однокомпонентная фазы Φ'' и Φ' , разделенные полупроницаемой диафрагмой, пропускающей общий компонент, при одинаковом агрегатном состоянии могут быть в равновесии только тогда, когда разность $p'' - p'$ давлений на эти фазы достигает определенного значения.

Разность $P = p'' - p'$, при которой имеет место равновесие, называется осмотическим давлением фазы Φ'' .

В громадном большинстве случаев осмотическое давление положительное и иногда достигает сотен и тысяч атмосфер. Поэтому уменьшение начального давления на Φ' не всегда может привести к равновесию. Действительно, предположим $p' = p'' = 1 \text{ атм}$, а $P = 250 \text{ атм}$. Уменьшить p' на 250 атм – это значит заменить сжимающее давление в 1 атм расширяющим давлением в 249 атм (т.е. $p' = -249 \text{ атм}$). Между тем газы вовсе не выдерживают никакого расширяющего (т.е. отрицательного) давления, а жидкости не выдерживают больших отрицательных давлений. Обычно равновесие осуществляют увеличением давления на фазу Φ'' .

Пусть фаза Φ'' представлена смесью идеальных газов A_1 и A_2 ; фазы разделяются полупроницаемой диафрагмой, не пропускающей A_2 . Тогда осмотическое давление равно парциальному давлению газа A_2 в смеси (парциальному давлению того газа, который не пропускается полупроницаемой диафрагмой).

Пусть смесь Φ'' образована любым числом идеальных газов, а в смеси Φ' участвуют только те из этих газов, которые пропускаются диафрагмой, отделяющей Φ'' от Φ' . Осмотическое давление смеси Φ'' равно сумме парциальных давлений тех газов, которые не пропускаются диафрагмой.

Относительно тех случаев, когда газы, образующие смесь, не являются идеальными или когда Φ'' и Φ' – жидкие, Вант-Гофф на основе экспериментальных данных Пфеффера пришел к следующему заключению, называемому *законом Вант-Гоффа*: *осмотическое давление смеси равно тому давлению, какое оказывали бы вещества, не пропускаемые полупроницаемой диафрагмой, если бы эти вещества в состоянии идеального газа занимали объем фазы Φ'' при ее температуре.*

Таким образом, осмотическое давление смеси идеальных газов вполне определяется суммой парциальных давлений тех газов, которые не пропускаются диафрагмой. Между тем, в общем случае осмотическое давление зависит от состава смеси Φ'' , давлений p' и p'' и температуры. При этом, обычно осмотическое давление связывают с мольными долями. Однако, можно заменить массы, удельные и парциальные удельные объемы и энтропии, весовые доли

соответственно числом молей, мольными и парциальными мольными объемами и энтропиями, мольными долями. При постоянстве одного из давлений $-p'$ или p'' – дифференциал второго давления можно выразить через дифференциал осмотического давления.

При постоянном давлении p'' на смесь Φ'' изотермическое увеличение в ней мольной доли компонента, не пропускаемого диафрагмой, вызывает увеличение осмотического давления.

Для того, чтобы изотермическое изменение одного из давлений p' , p'' не повлияло на массу и состав смеси Φ'' , необходимо изменить и другое.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение химического потенциала.
2. Привести примеры природных двухкомпонентных систем.
3. Какая зависимость существует между температурой и составом смеси?
4. Что такое парциальное давление газа?
5. Дать определение осмотическому давлению.

Лекция 9. Поверхностное натяжение и адсорбция

1. Адсорбция, поверхностное натяжение

Адсорбция – сгущение газообразного вещества на поверхности раздела фаз.

Адсорбцию можно характеризовать:

1) зависимостью количества адсорбированного вещества a от температуры при постоянном равновесном давлении p или концентрации c .

Графики $a = f(T)$ при $p = \text{const}$ называются **изобарами**, а при $c = \text{const}$ – **изопикнами адсорбции**.

2) зависимостью количества адсорбированного вещества a от равновесного давления (или концентрации) при постоянной температуре;

Графики $a = f(p)$ или $a = f(c)$ при $T = \text{const}$ называются **изотермами адсорбции**.



Рис. 4. – Изотермы адсорбции

Изотермы имеют три участка. Начальный круто поднимающийся вверх почти прямолинейный участок кривой показывает, что при малых давлениях или концентрациях адсорбция практически пропорциональна этим величинам. Это отвечает в значительной степени еще свободной поверхности адсорбента. Почти горизонтальный участок, соответствующий большим давлениям или концентрациям, отвечает поверхности адсорбента, полностью насыщенной растворенными веществами. Средний участок кривой соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности.

Теория адсорбции Ленгмюра

Различают адсорбцию газа на твёрдом теле, адсорбцию растворенного вещества на границе раствор – газ и, наконец, адсорбцию растворенного вещества на границе твердое тело – раствор. Теория мономолекулярной адсорбции была предложена в 1915 г. американским ученым Ленгмюром.

Положения теории:

1. Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.
2. Адсорбция молекул растворенного вещества происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента.
3. Вследствие малого радиуса действия адсорбированных сил, имеющих природу, близкую к химической, и способности их к насыщению каждый активный центр, адсорбируя молекулу растворенного вещества, становится уже неспособным к дальнейшей адсорбции. В результате этого на поверхности адсорбента может образовываться только мономолекулярный слой растворенного вещества.

4. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами только в течение определенного промежутка времени.

Ленгмюр не учитывал силы взаимодействия между адсорбированными молекулами.

$\alpha = \alpha_{\text{макс}} kp / (1 + kp)$ – уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, (50)

где α – поверхностная концентрация растворенного вещества;

p – давление газа;

k – константа, не зависящая от концентрации и постоянная при данной температуре;

$\alpha_{\text{макс}}$ – поверхностная концентрация растворенного вещества при заполнении им всех активных центров.

Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение (σ) является следствием существования внутреннего давления – силы, втягивающей молекулы внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности.

Внутреннее давление втягивает молекулы, расположенные на поверхности жидкости внутрь, и тем самым стремится уменьшить поверхность до минимальной при данных условиях. Сила, действующая на единицу длины границы раздела и обуславливающая сокращение поверхности жидкости, называется силой поверхностного натяжения, или, просто, поверхностным натяжением. Единицы измерения: дин/см; эрг/см² (т.к. эрг = дин·см). Под влиянием поверхностного натяжения жидкость при отсутствии внешних сил всегда стремится принять форму шара, т.к. поверхность шара – наименьшая поверхность, ограничивающая объём.

Для определения поверхностного натяжения на границе жидкость – газ или жидкость – пар применяют методы капиллярного поднятия, взвешивания или счета капель.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ)

Все растворимые вещества по их способности адсорбироваться на границе жидкость – воздух можно разделить на 2 группы: ПАВ и поверхностно – инактивные вещества.

ПАВы способны накапливаться в поверхностном слое, и, следовательно, при этом должна происходить положительная адсорбция. ПАВы должны обладать поверхностным натяжением, меньшим поверхностного натяжения растворителя (иначе накопление вещества в поверхностном слое термодинамически невыгодно), и сравнительно малой растворимостью; при хорошей растворимости они стремились бы уйти с поверхности в глубь жидкости. Взаимодействие между молекулами ПАВ (в целом) и молекулами растворителя всегда меньше взаимодействия между молекулами растворителя. Поэтому ПАВ будут преимущественно выталкиваться из объема раствора на поверхность. В результате накопления на поверхности раствора молекул этих веществ, слабо взаимодействующих

друг с другом, межмолекулярное взаимодействие в поверхностном слое уменьшается, и поверхностное натяжение падает.

ПАВами относительно воды являются многие органические соединения (жирные кислоты и их соли, сульфокислоты и их соли, спирты, амины). Характерной особенностью строения молекул большинства ПАВ является их дифильность, т.е. строение молекулы из двух частей – полярной группы и неполярного углеводородного радикала.

Поверхностно-инактивные вещества стремятся уйти с поверхности жидкости в объем, в результате чего происходит отрицательная адсорбция. Они обладают поверхностным натяжением $>$ поверхностного натяжения растворителя, и обычно высокой растворимостью, что способствует их стремлению уйти с поверхности в объем.

Поверхностно-инактивными веществами в отношении воды являются все неорганические электролиты – кислоты, щелочи, соли. Молекулы этих веществ не имеют гидрофобной части, и распадаются в воде на хорошо гидратирующиеся ионы.

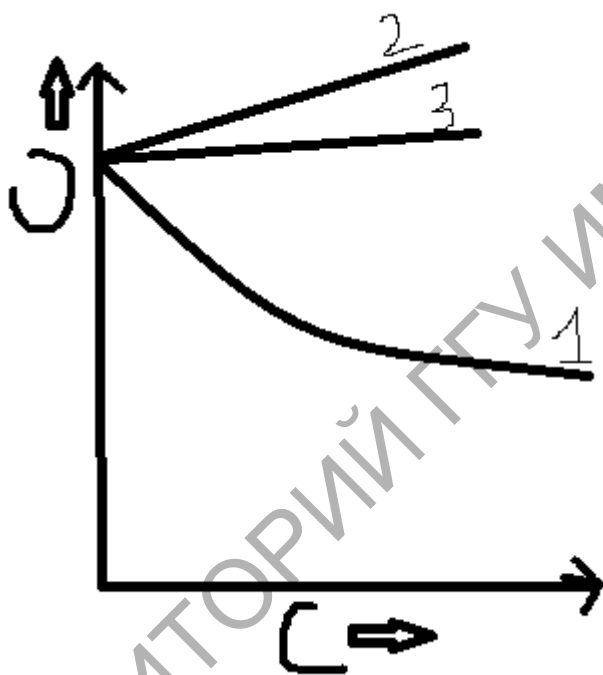


Рис. 5. – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора
1 – изотерма для ПАВ;
2 – то же для поверхностно-инактивного вещества;
3 – то же для вещества, не влияющего на поверхностное натяжение растворителя.

Уравнение Гиббса

Для интерпретаций явлений адсорбции на границе раствор – газ весьма существенно установить связь между избытком адсорбированного вещества в поверхностном слое Γ , концентрацией ПАВ в растворе c и поверхностным натяжением σ на границе раствор – газ. Эта связь разбавленных растворов дается известным уравнением адсорбции Гиббса (1876 г.):

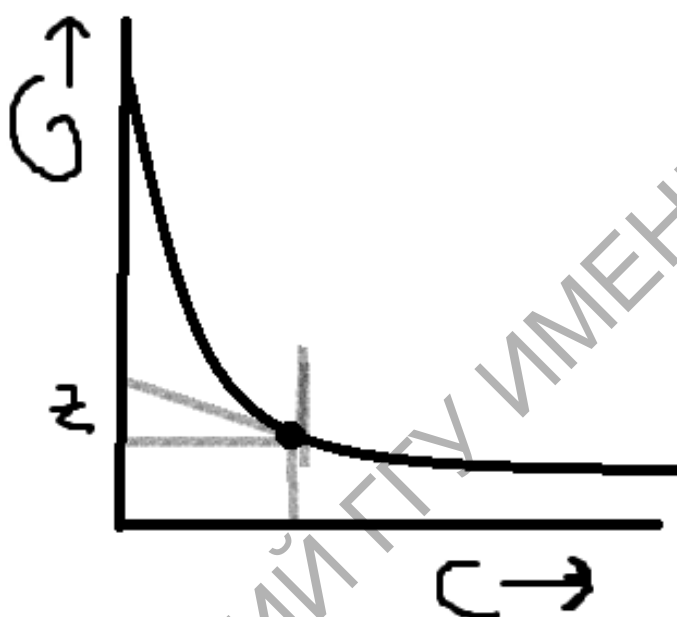
$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (51)$$

где величина $\frac{d\sigma}{dc}$ называется поверхностной активностью.

В честь Гиббса величину эту обозначают через G и называют Гиббсом. Уравнение Гиббса принимает вид:

$$\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot G, \quad (52)$$

Пользуясь уравнением Гиббса, по изотерме поверхностного натяжения для ПАВ легко построить соответствующую изотерму адсорбции следующим образом. Возьмем какую-нибудь точку на изотерме поверхностного натяжения и проведем через нее касательную и прямую, параллельную осям координат.



Отрезок, отсекаемый на оси ординат касательной и прямой, параллельной оси концентраций, деленный на отрезок абсциссы, отсекаемый на ней прямой, проведенной через точку параллельную оси ординат, равен

$$-\frac{d\sigma}{dc}, \text{ т.е. } \frac{z}{c} = -\frac{d\sigma}{dc} \quad (53)$$

Подставив значение в уравнение Гиббса, имеем:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{z}{RT} \quad (54)$$

Определив для ряда точек изотермы поверхностного натяжения соответствующие значения величины G , легко построить изотерму адсорбции.

Уравнение Шишковского

При малых концентрациях ПАВ поверхностное натяжение раствора уменьшается прямо пропорционально концентрации c , т.е. $\Delta = \sigma_0 - \sigma = kc$, где

Δ – уменьшение σ ;

σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя;

k – константа.

При сравнительно больших концентрациях снижение во времени поверхностного натяжения с возрастанием c описывается уравнением Шишковского (1908 г.):

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma B \ln \left(\frac{c}{A} + 1 \right) \quad (55)$$

B – константа, мало зависящая от природы ПАВ и равная 0,2 при температуре 20°C;

$1/A$ – константа, называемая удельной капиллярной постоянной, характерная для каждого ПАВ.

Уравнение Шишковского хорошо применимо для вычисления поверхностного натяжения жирных кислот с не слишком большим числом углерода в молекуле (до C_8).

Правило Траубе-Дюкло

Как уже отмечали, молекулы ПАВ обычно дифильны, т.е. имеют полярную и неполярную часть. Полярной частью молекул ПАВ могут быть группы, обладающие достаточно большим дипольным моментом: – COOH; – OH; – NH₂; – SH; – CN; – NO₂; – NCS; – CHO. Неполярной частью обычно являются алифатические или ароматические радикалы. Длина углеводородного радикала сильно сказывается на поверхностной активности молекулы. Дюкло, а затем Траубе, изучая поверхностное натяжение водных растворов гомологического ряда предельных жирных кислот, нашли, что поверхностная активность этих веществ на границе раствор – воздух тем выше, чем больше длина углеводородного радикала, причем в среднем она увеличивается в 3,2 раза на каждую группу CH₂.

Другая формулировка правила Дюкло-Траубе сводится к тому, что, когда длина цепи жирной кислоты возрастает в арифметической прогрессии, поверхностная активность увеличивается в геометрической прогрессии. Причина зависимости, установленной авторами, заключается в том, что с увеличением длины углеводородной цепи уменьшается растворимость жирной кислоты, и тем самым увеличивается стремление ее молекул перейти из объема в поверхностный слой.

Правило Дюкло-Траубе соблюдается не только для жирных кислот, но и для других гомологических рядов – спиртов, аминов и т.д.

Правило Дюкло-Траубе выполняется при температурах, близких к комнатной. При более высоких температурах отношение 3,2 уменьшается, стремясь к 1, т.к. с повышением температуры поверхностная активность снижается в результате десорбции молекул, и различие между поверхностной активностью гомологов сглаживается.

Адсорбция на границе твердое тело – раствор в общем сходна с адсорбцией на поверхности твердое тело – газ, но в первом случае явление сильно усложняется наличием третьего компонента – среды (растворителя), молекулы которого могут также адсорбироваться на поверхности адсорбента.

2. Адсорбция из смеси идеальных газов

1. Когда основная фаза Φ' жидкая или газовая смесь, каждое вещество, участвующее в смеси, может адсорбироваться фазой Φ'' и кажется вполне естественным, что адсорбированные количества одних веществ влияют на адсорбированные количества других. Это влияние легко установить, когда Φ' – смесь идеальных газов. Но для этого целесообразно рассмотреть не трех фазную систему, а более сложную, называемую ящиком Вант-Гоффа.

Пусть Φ' – смесь идеальных газов $A_1, A_2, \dots, A_n$ и фазы Φ', Φ^s и Φ'' заключены в сосуд B , а в каждом из сосудов $B_1, B_2, \dots, B_n$ содержится по одному идеальному газу: A_1 – в сосуде B_1 , A_2 в сосуде B_2 и т.д. Каждый из сосудов B_r снабжен поршнем D_r и отделяется от фазы Φ' полупроницаемой диафрагмой, пропускающей только газ A_r . В сосуде B за фазой Φ' располагается Φ^s , а за нею – Φ'' . Поршень D позволяет изменять объем сосуда B .

Итак, газ A_r находится в двух сосудах: B и B_r ; парциальное давление p_r в сосуде B равно давлению этого газа в B_r ; плотность и объемная концентрация этого газа в обоих сосудах одинаковы. Какие бы процессы на происходили в Φ', Φ^s и Φ'' , можно поддерживать любое из давлений p_r постоянным или изменять как угодно, перемещая поршни D_r . Это и является преимуществом ящика Вант-Гоффа перед трехфазной системой Φ', Φ^s и Φ'' .

2. Пусть V_r объем газа A_r в сосуде B_r ; тогда его масса и число молей в B_r будут равны. Вариантность ящика Вант-Гоффа равна вариантности трехфазной системы Φ', Φ^s и Φ'' ($\varphi = 3$). В ящике Вант-Гоффа, кроме трех фаз Φ', Φ^s и Φ'' , имеется еще n фаз, образованных отдельными газами $A_1, A_2, \dots, A_n$, так что $\varphi = 3 + n$. Но каждой новой фазе соответствует свое давление (p_1 в сосуде B_1 , p_2 в сосуде B_2 и т.д.); число этих давлений равно n . Так что к разности $c - \varphi$ здесь нужно прибавить не 3, а $3 + n$.

Нужно помнить, что плотность и объемная концентрация каждого газа зависят только от его давления и температуры. Из сказанного следует, что при постоянных температуре, давлении должны быть постоянными поверхностное натяжение, адсорбция.

3. Некоторые следствия зависимости адсорбции из смеси идеальных газов

1. Введем смысл производных: а) приращение плотности адсорбции газа A_1 при изотермическом увеличении парциального давления газа A_2 на единицу, когда парциальные давления всех других газов $A_1, A_3, A_4 \dots$ постоянны; б) аналогичный смысл имеет вторая производная. Изотермическое увеличение парциального давления p_2 при постоянстве всех других парциальных давлений вызывает такого же знака изменение плотности адсорбции газа A_1 , каков знак изменения плотности адсорбции газа A_2 при изотермическом увеличении p_1 , когда все другие парциальные давления постоянны. В частности, если изотермическое прибавление газа A_2 к чистому газу A_1 уменьшает плотность адсорбции A_1 , то изотермическое

прибавление газа A_1 к чистому газу A_2 должно уменьшить плотность адсорбции A_2 .

2. Присутствие в газовой смеси (т.е. в основной фазе Φ) неадсорбируемого газа или изменение плотности такого газа нисколько не влияет на плотности адсорбции других газов.

3. Если при конечных плотностях газов плотность адсорбции одного из них достигает экстремума, то плотности адсорбции других газов тоже должны достичь экстремума.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение изотермы адсорбции.
2. Перечислите методы определения поверхностного натяжения.
3. Какой метод был использован Вами при выполнении лабораторной работы по определению поверхностного натяжения в разделе «физическая химия»?
4. В каком уравнении учтено поверхностное натяжение чистого растворителя?
5. Что такое смесь идеальных газов?

2 ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

2.1 Перечень лабораторных работ

Лабораторная работа 1 «Изучение кинетики растворения металлов в соляной кислоте»

Лабораторная работа 2 «Определение теплоты гидратообразования сульфата меди (II)»

Лабораторная работа 3 «Изучение процессов адсорбции»

2.2 Задания к лабораторным работам

Лабораторная работа 1. Изучение кинетики растворения металлов в соляной кислоте

Цель: Определить порядок реакции взаимодействия цинка с соляной кислотой.

Задачи работы:

1. Получить зависимость электропроводности раствора от времени протекания реакции.
2. Определить порядок реакции.

Приборы и реактивы

1. Учебно-лабораторный комплекс «Общая химия» в комплектации: центральный контроллер; модуль «Термостат» в комплекте со стаканчиком (100 мл), крышкой, термодатчиком, кондуктометрическим датчиком и магнитной мешалкой.
2. Лабораторная посуда (стаканчик объемом 250 мл, мерный цилиндр объемом 100 мл, мерные колбы объемом 250 мл и 25 мл, пипетка объемом 5 мл).
3. Стандартный раствор соляной кислоты.
4. Сухой порошок цинка.
5. Дистиллированная вода.

Порядок выполнения работы.

Для проведения реакции готовят стандартный раствор соляной кислоты с концентрацией 0.1 моль/л. Методом разбавления готовят раствор соляной кислоты с концентрацией 0,005 моль/л из расчета получения 250 мл раствора. Полученный раствор используется в качестве рабочего. Массу порошка цинка заранее навешивают с точностью 0,01 г.

Термостат наполняют дистиллированной водой, и устанавливают стаканчик с 50 мл 0,005 моль/л раствором соляной кислоты. Уровень воды в термостате должен быть выше уровня раствора соляной кислоты в стаканчике. Термостат закрывают крышкой и устанавливают кондуктометрический датчик для измерения электропроводности и

термодатчик таким образом, чтобы их рабочая поверхность была ниже уровня раствора соляной кислоты на 0,5-1 см. В стаканчик опускают магнитную мешалку.

Модуль «Термостат» подключается с помощью специального соединительного шнура к центральному контроллеру, контроллер соединяется с компьютером с помощью СОМ-порта. Контроллер включается в сеть.

При включенном контроллере запускается программа управления, УПК «Общая химия». В появившемся окне инициализации («Добро пожаловать в УЛК») выбирается вариант работы с УЛК – «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере появятся надписи: «Контроллер активен» и «Модуль: Термостат». Затем осуществляется вход в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход».

После успешного входа в программу, соответствие между измерительными каналами и датчиками устанавливается автоматически, необходимо лишь включить используемые в работе датчики. Для этого устанавливается галочка напротив датчика 1 и 6 (при этом в столбце «Текущие значения» появится текущее значение температуры и электропроводности раствора).

Для работы кондуктометрического датчика включается источник переменного напряжения на вкладке «Исполнительные устройства». Для перемешивания раствора включается магнитная мешалка, и устанавливается необходимая скорость перемешивания. Стакан с реакционным раствором необходимо термостатировать: термостат включают на поддержание требуемой температуры, для чего нажимают на кнопку напротив слова «Термостат» и записывают необходимое значение температуры.

В ходе работы необходимо постоянно измерять температуру раствора, поэтому устанавливается автоматический режим записи данных. Для этого в группе элементов «Параметры измерения» включается пункт «Автоматический режим» (необходимо поставить галочку). После этого настраиваются параметры одиночного измерения: включается пункт «Усреднение» (необходимо установить галочку), «Интервал измерений» – 20 с.

Далее обеспечивают постоянное перемешивание раствора в стаканчике и, когда температура в нем установится с точностью до одного градуса, проводят реакцию.

В специальное устройство засыпают 0,1 г порошка цинка и устанавливают его в крышке. Ввод порошка цинка в раствор соляной кислоты проводят при постоянном перемешивании. После нажатия кнопки «Измерение» начнется запись данных в банк, появится окно состояния измерения «Обмен данными с контроллером».

Проводят измерение электропроводности до тех пор, пока ее значение не станет постоянным. При построении графиков необходимо учитывать это значение, отнимая его от экспериментальных значений электропроводности.

После проведения измерения текущий эксперимент дополняется

результатом измерения. По окончании проведения всех измерений полученные значения электропроводности исследуемого раствора передаются на график и в таблицу. Для этого необходимо перейти в окно «Графики» и построить график. Добавление графика осуществляется после нажатия кнопки «Добавить график» (на панели инструментов). Далее, в специальном окне определяется соответствие между координатами графика и данными, полученными на измерительных каналах или временем (значением варьируемого параметра). Выбирается для оси абсцисс (х) «Время», а для оси ординат (у) требуемый канал (в нашем случае «6. Проводимость»).

Далее все точки значения проводимости передаются на результирующий график.

Пример определения порядка реакции взаимодействия порошка цинка с соляной кислотой.

В стаканчик с 50 мл 0,005 моль/л раствором соляной кислоты добавляют 0,1 г порошка цинка при перемешивании. При включенном перемешивании начинают измерение электропроводности каждые 20 с в течение 30 минут (90 точек). Значение электропроводности изменяется до постоянного значения – 0,67 мСм. По полученным данным строится график зависимости электропроводности в координатах: $Y-\tau$ (для нулевого порядка), $\lg Y - \tau$ (для первого порядка), $1/Y - \tau$ (для второго порядка), где

$Y = \lambda - 0,67$, где λ – текущая величина электропроводности раствора, мСм; 0,67 – значение электропроводности раствора не меняющееся во времени после проведения реакции; мСм, λ – время протекания реакции, с.

Из графиков определяется порядок реакции. В данном случае график зависимости в координатах $\lg Y - \tau$ показывает наилучшее соответствие линейной зависимости. Поэтому делается вывод о том, что порядок реакции взаимодействия цинка с соляной кислотой первый.

Лабораторная работа 2

Опыт. Определение теплоты гидратообразования сульфата меди (II)

Определение теплоты растворения соли

При растворении соли в воде, так же как и при других изменениях состояния вещества, наблюдается либо поглощение, либо выделение теплоты. Изучением тепловых эффектов, происходящих с веществами, занимается наука термохимия. В основе термохимии лежит открытый в 1840 г. академиком Г.И.Гессом закон, согласно которому *тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояний реагирующих веществ и не зависит от того, каким путем они перешли от одного состояния в другое*. При помощи этого закона можно рассчитать величину теплового эффекта превращения вещества там, где невозможно произвести точного прямого измерения. Например, при помощи прямого измерения трудно определить точно величину теплоты образования кристаллогидратов, так как реакция образования кристаллогидратов из безводного твердого вещества идет быстро только

вначале, пока не прореагируют с водой поверхностные слои кристалликов безводного вещества, а затем реакция сильно замедляется и долго не заканчивается. Кроме того, процесс осложняется растворением вещества в воде. Однако при помощи основного закона термохимии можно определить теплоту образования кристаллогидрата, если измерить теплоту растворения безводной соли и теплоту растворения кристаллогидрата и из первой величины вычесть вторую:

$$Q = Q_{\text{безв}} - Q_{\text{крист}} \quad (1)$$

При растворении соли в воде протекают одновременно два процесса:

- 1) разрушение кристаллической решетки вещества и диссоциация молекул на ионы; при этом происходит поглощение теплоты в количестве, равном Q_1 ;
- 2) гидратация ионов; при этом выделяется определенное количество теплоты, равное Q_2 . Теплота растворения соли равна алгебраической сумме тепловых эффектов этих двух процессов:

$$Q_{\text{раств}} = Q_2 + Q_1$$

Поэтому вещества, обладающие прочной кристаллической решеткой и слабо гидратирующиеся в растворе, растворяются с поглощением теплоты. Вещества же с непрочной кристаллической решеткой, образующие в растворе сильно гидратированные ионы, например ионы водорода или гидроксид-ионы, растворяются с выделением теплоты.

Теплота растворения вещества увеличивается с увеличением количества растворителя, приходящегося на 1 моль растворяемого вещества. Если же на 1 моль вещества приходится более 100—300 моль растворителя, то дальнейшее разбавление раствора очень слабо изменяет величину теплоты растворения.

Теплотой растворения принято называть количество теплоты, поглощающейся или выделяющейся при растворении одного моля вещества в таком количестве растворителя, когда дальнейшее его добавление не сопровождается измеримым тепловым эффектом.

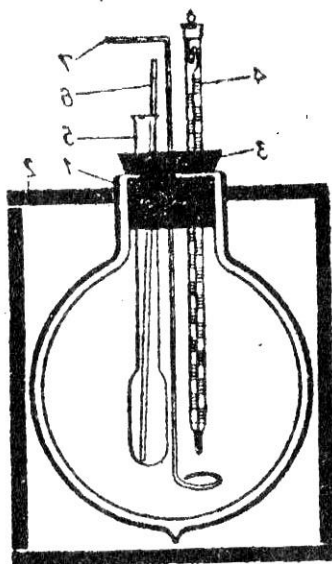
Цель работы. 1. Ознакомиться с калориметрическим методом измерения тепловых эффектов. 2. Определить теплоту растворения соли. 3. Определить теплоту образования кристаллогидратов из безводной соли.

Принадлежности для работы. Стекланный сосуд с мешалкой или сосуд Дьюара на 0,5 л; стакан на 0,5 л; термометр Бекмана; ампула для соли; стеклянная палочка; аналитические весы; фарфоровая ступка; технические весы, фарфоровая ступка; технические весы; песочные часы на 1 мин.; KNO_3 ; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; безводный сульфат меди CuSO_4 .

Описание прибора. Для определения теплоты растворения соли можно воспользоваться калориметром (рис. 1). В сосуд Дьюара 1 емкостью 500 мл на пробке 3 укрепляют термометр Бекмана 4 и пробирку 5 (ампулу) для соли со стеклянной палочкой 6. Раствор перемешивают мешалкой 7.

Определение постоянной калориметра. Для расчета теплового эффекта процесса, протекающего в калориметре, необходимо знать постоянную калориметра, т. е. количество теплоты в калориях, которое

требуется для нагревания калориметра с термометром, мешалкой, пробиркой,



водой и солью на 1°C .

Рисунок 1 – Схема калориметра

1 – сосуд Дьюара; 2 – штатив; 3 – пробка с отверстиями; 4 – термометр Бекмана; 5 – ампула; 6 – стеклянная палочка; 7 – мешалка

Для нагревания на Δt потребуется: $Q = \frac{K\Delta t}{n}$, (2)

где Q – теплота растворения соли; n – количество соли, моль; Δt – найденное изменение температуры в калориметре; K – постоянная калориметра.

Постоянную калориметра K можно определить по известной теплоте растворения какой-нибудь соли, например по теплоте растворения нитрата калия. Для этого тщательно растворяют нитрат калия (5–7 г) в фарфоровой ступке. Взвешивают с точностью до 0,01 г пустую ампулу с палочкой, насыпают туда около 5 г соли и снова взвешивают. Из разности масс находят массу соли. Взвешивают стеклянный сосуд Дьюара 1 (без пробки) с точностью до 0,1 г на технических весах и наливают в него около 300 мл дистиллированной воды, имеющей температуру 18°C . Снова взвешивают сосуд с водой и по разности масс находят массу воды.

Закрывают калориметр (стеклянный сосуд 1) пробкой и укрепляют в ней термометр Бекмана, мешалку и ампулку с солью. Затем определяют температуру сначала воды, а затем раствора соли при помощи термометра Бекмана. Учитывая, что растворение нитрата калия протекает с поглощением теплоты, термометр Бекмана настраивают так, чтобы мениск ртути находился в верхней его части. Для учета теплообмена калориметра с окружающей средой и определения истинного изменения температуры во время опыта весь калориметрический процесс делится на три периода:

- 1) предварительный период, продолжающийся 5 мин;
- 2) главный период – процесс растворения соли;
- 3) заключительный период – 5 мин.

Помещивая воду в калориметре, наблюдают за температурой, которая изменяется вследствие теплообмена с окружающей средой. Когда изменения

температуры в каждые полминуты станут почти одинаковыми, т. е. когда установится равномерный ход температуры, делают ее отсчеты с точностью до $0,002^{\circ}\text{C}$ в течение 5 мин, через каждые полминуты. После этого разбивают палочкой ампулу с солью так, чтобы вся соль высыпалась в воду, и, размешивая раствор, наблюдают за изменением температуры (главный период), продолжая отмечать значения ее таким же способом, как и раньше. Если температура падает очень быстро и трудно наблюдать за тысячными и даже сотыми долями градуса, то ее можно отсчитывать (регистрировать) с меньшей точностью (до десятых долей градуса). Если по какой-либо причине отсчет вообще не был произведен, то при записи ставится черта. Это нужно делать потому, что пропуск отсчета температуры без отметки поведет к сокращению промежутка главного периода, а это отражается на величине поправки на теплообмен калориметра с окружающей средой. Окончанием главного периода и началом заключительного принято считать установление вновь равномерного хода изменения температуры. В заключительном периоде температура отмечается так же, как и в предварительном, – в течение 5 мин.

Для расчета точного измерения температуры растворения соли вычерчивают на миллиметровой бумаге график, где на оси абсцисс откладывают время, а на оси ординат – изменения температуры за каждые 0,5 мин. Если соединить найденные таким образом точки, то для предварительного и заключительного периодов получаются две наклонные прямые, наклон которых будет зависеть от разности температур между калориметром и окружающей средой. Примерная диаграмма (график), которая может получиться, приведена на рисунке 2, где АВ – предварительный период, BD – главный и DC – заключительный.

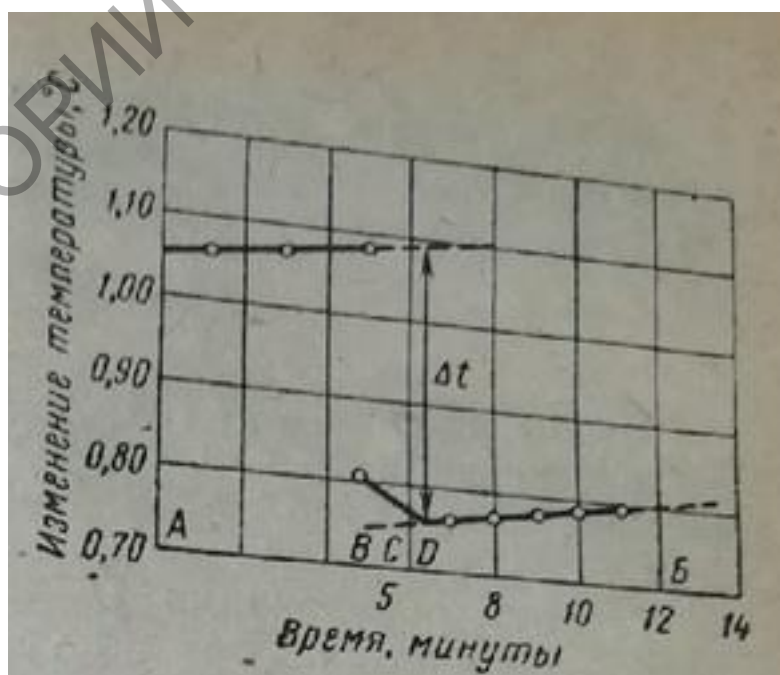


Рисунок 2 – Изменение температуры во времени

Ввиду того что во время процесса происходит обмен теплотой между калориметром и окружающей средой, необходимо сделать соответствующую поправку, чтобы получить изменение температуры, вызванное растворением соли. Для этого продолжают линию, соединяющую температуру предварительного периода, вправо, а линию заключительного периода – влево (пунктирные прямые на графике). На середине главного периода в точке С проводят прямую, параллельную оси ординат, до пересечения с пунктирной линией. Расстояние Δt между точками пересечения будет равно исправленному изменению температуры в результате растворения соли.

Определив значение Δt , вычисляют постоянную калориметра по уравнению:

$$K = \frac{Q_{\text{раств}} \cdot \nu}{\Delta t}, \quad (3)$$

где $Q_{\text{раств}}$ – известная теплота растворения соли; ν – количество соли, моль; Δt – найденное изменение температуры в калориметре в результате растворения соли. Для нитрата калия теплота растворения при 18°C равна: $Q_{\text{раств}} = -35,62 \text{ кДж/моль} = -8,52 \text{ ккал/моль}$.

Описание

работы

Опыт. Для определения теплоты гидратации соли необходимо определить теплоту растворения 1 моль безводной соли и ее кристаллогидрата. При нахождении последних необходимо определить изменение температуры при растворении массы соли. Так как при вычислении теплоты растворения (формула 2) приходится пользоваться постоянной калориметра, которая представляет собой количество теплоты, необходимой для нагревания калориметра на 1°C, то массу воды во всех опытах надо взять такую же, как при определении постоянной калориметра, т.е. 300 г.

Собирают прибор, как указано на рисунке 1. Отвешивают приблизительно 8 г измельченного медного купороса и помещают его в пробирку (ампулу). Вычисляют, сколько безводной соли а (г) содержится во взятой навеске. В предварительно взвешенный стакан наливают 300 г воды и снова взвешивают с точностью до 0,1 г. Так как растворение медного купороса протекает с поглощением теплоты, то термометр Бекмана настраивают так, чтобы мениск ртути находился в верхней части шкалы. Вставляют пробирку (ампулу) с солью в крышку сосуда. Определяют изменения температуры в предварительный, главный и заключительный периоды и из графика (рис. 2) находят исправленное изменение температуры при растворении соли.

9–10 г растертого в порошок медного купороса помещают в фарфоровую чашку и нагревают при помешивании до тех пор, пока не получится белый порошок безводной соли. Последнюю пересыпают в пробирку, которую сейчас же закрывают резиновой пробкой. После охлаждения берут навеску безводной соли, равную а (г), и определяют изменение температуры, как описано выше, при растворении ее в 300 г воды.

Принимая во внимание, что при растворении сульфата меди теплота

[illegible]

Отчет о работе. 1. Сделать чертеж схемы калориметра. 2. Составить график изменения температуры во времени. 3. Вычислить постоянную калориметра и температуру растворения соли. 4. Вычислить теплоту образования кристаллогидрата из безводной соли.

Лабораторная работа 3

Опыт. Адсорбционные свойства угля

Сначала проделать качественную реакцию на ион свинца. Для этого внести в коническую пробирку 2 капли 0,001 н. раствора нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ и прибавить к нему две капли раствора иодида калия KI. Наблюдать выпадение жёлтого осадка иодида свинца PbI_2 .

Затем другую коническую пробирку внести 10 капель того же раствора нитрата свинца, прибавить 3–4 микрошпателя истолченного активированного угля. Содержимое хорошо перемешать стеклянной палочкой в течение нескольких минут. Отцентрифугировать осадок. Взять пипеткой часть центрифугата (свободного от угля), перенести в чистую пробирку и проделать реакцию на ион свинца. Выпадает ли жёлтый осадок иодида свинца в этом случае? О чём говорит этот опыт?

Опыт. Влияние температуры на адсорбцию

Налить в пробирку 1 мл раствора крахмала, прибавить одну каплю раствора йода. Содержимое пробирки перемешать. Внести её в водяную баню и нагревать до обесцвечивания раствора. Почему исчезла окраска? Дать раствору остыть. Наблюдать появление синего окрашивания. Как влияет температура на адсорбцию?

Опыт. Гетерогенный катализ

В две цилиндрические пробирки налить по 10 капель 30 %-ной перекиси водорода. В одну внести микрошпатель порошка диоксида марганца, в другую – столько же диоксида свинца. О скорости разложения H_2O_2 судят по интенсивности выделения пузырьков газа. Доказать, что в обоих случаях выделяющийся газ – кислород.

Опыт. Влияние одноименного иона на степень диссоциации слабых электролитов

В две конические пробирки поместить по 2-3 капли разбавленной уксусной кислоты и добавить по одной капле индикатора раствора метилового оранжевого. Одну пробирку оставить для сравнения, а в другую внести микрошпателем несколько кристаллов ацетата натрия и хорошо перемешать. Сравнить окраску растворов в обеих пробирках и объяснить её изменение, пользуясь выражением константы диссоциации уксусной кислоты. Что надо добавить к раствору слабой кислоты, чтобы сместить равновесие в сторону образования малодиссоциированных молекул?

Опыт. Влияние одноименного иона на степень диссоциации слабых электролитов

Взять в две пробирки по 2-3 капли раствора аммиака и добавить по 1 капле раствора фенолфталеина. В одну пробирку внести микрошпателем

несколько кристаллов соли хлорида аммония и хорошо взболтать. Объяснить изменение окраски раствора при введении соли хлорида аммония. Что надо прибавить к раствору слабого основания, чтобы сместить равновесие в сторону образования мало диссоциированных молекул.

Опыт. Адсорбция из растворов, содержащих ионы кальция и свинца

В две пробирки наливают до половины их 0,05-процентный раствор нитрата свинца. В одной из них раствором $K_2Cr_2O_7$ осаждают желтый хромат свинца $PbCrO_4$. Во вторую пробирку прибавляют около 1 г активированного угля и закрывают её пробкой; после 3-минутного встряхивания отфильтровывают раствор в чистую пробирку и убеждаются (пробы с K_2CrO_4) в отсутствии ионов Pb^{2+} в растворе. В две пробирки наливают до половины 0,02 н. раствор нитрата кальция. В отсутствие активированного угля ионы кальция обнаруживают реакцией с оксалатом аммония; после обработки раствора активированным углем ионов кальция не окажется.

Опыт. Влияние растворителя на адсорбцию

В одну пробирку приливают 5 мл слабоокрашенного водного раствора фуксина, в другую – 5 мл также слабоокрашенного спиртового раствора фуксина, вносят по 0,1 г угля (порошка), взбалтывают и фильтруют. Из спиртового раствора фуксин не абсорбируется.

Опыт. Окрашивание шерсти

В три пробирки приливают по 5 мл 0,05-процентного раствора метиленового синего, во вторую из них прибавляют 5 капель 2 н. раствора HCl и в третью – 5 капель 2 н. раствора $NaOH$. В каждую пробирку вносят несколько белых шерстяных ниток, оставляют на 20-30 минут, после чего сливают раствор и тщательно промывают нитки холодной водой. Шерсть интенсивно окрасилась в щелочном растворе, слабо – в нейтральном и не окрасилась в кислом. Какой электрический заряд имеет шерсть (белок) в кислом и щелочном растворах? Окрасится ли шерсть в кислом или щелочном растворе кислой краской, например, эозином? Проверьте.

Отчёт о работе. Записать по указанной форме результаты опыта.

3 КОНТРОЛЬ ЗНАНИЙ

3.1 Перечень вопросов к зачету

1. Скорость химических реакций и их классификация.
2. Закон действующих масс — основной постулат химической кинетики.
3. Влияние температуры на скорость реакции.
4. Кинетика реакций, протекающих в потоке.
5. Кинетика реакций, протекающих в статических условиях.
6. Необратимая и обратимая реакции первого и второго порядка.
7. Параллельные и последовательные реакции.
8. Общее уравнение скорости химической реакции, протекающей в потоке.
9. Общие закономерности распада и образования молекул.
10. Элементарные химические процессы.
11. Диссоциация молекул под действием света.
12. Обмен энергиями при соударениях.
13. Диссоциация и образование молекул.
14. Реакции в растворах.
15. «Нормальные» реакции в растворах.
16. «Медленные» реакции в растворах.
17. Сопряженные реакции.
18. Гомогенные каталитические реакции.
19. Гетерогенные каталитические реакции.
20. Кинетика гетерогенных каталитических реакций в статических условиях и потоке.
21. Фундаментальные уравнения термодинамики.
22. Первый закон термодинамики.
23. Второй закон термодинамики.
24. Условия равновесия в однокомпонентных гетерогенных системах.
25. Теория термодинамического равновесия.
26. Различные виды равновесия.
27. Критерии обратимости в качестве критериев равновесия.
28. Некоторые условия устойчивости равновесия.
29. Качественная теория растворов.
30. Свойства химических потенциалов.
31. Зависимость между температурой и составом смеси.
32. Осмотическое давление произвольной смеси.
33. Поверхностное натяжение.

34. Адсорбция.

35. Следствия зависимости адсорбции из смеси идеальных газов.

3.2 Критерии оценок по дисциплине

10 баллов (десять):

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы, а также по основным вопросам, выходящим за ее пределы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- безупречное владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- выраженная способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации;
- полное и глубокое усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку, использовать научные достижения других дисциплин;
- творческая самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, активное участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

9 баллов (девять):

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- точное использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его эффективно использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно и творчески решать сложные проблемы в нестандартной ситуации в рамках учебной программы;
- полное усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях;
- творческое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

8 баллов (восемь):

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем поставленным вопросам в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины (методами комплексного анализа, техникой информационных технологий), умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно решать сложные проблемы в рамках учебной программы;

- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку с позиций государственной идеологии (по дисциплинам социально-гуманитарного цикла);
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, систематическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

7 баллов (семь):

- систематизированные, глубокие и полные знания по всем разделам учебной программы;
- использование научной терминологии (в том числе на иностранном языке), лингвистически и логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в постановке и решении научных и профессиональных задач;
- усвоение основной и дополнительной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им критическую оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

6 баллов (шесть):

- достаточно полные и систематизированные знания в объеме учебной программы;
- использование необходимой научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать обоснованные выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- активная самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, периодическое участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

5 баллов (пять):

- достаточные знания в объеме учебной программы;
- использование научной терминологии, стилистически грамотное, логически правильное изложение ответа на вопросы, умение делать выводы;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении учебных и профессиональных задач;
- способность самостоятельно применять типовые решения в рамках учебной программы;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;

- умение ориентироваться в базовых теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им сравнительную оценку;
- самостоятельная работа на практических, лабораторных занятиях, участие в групповых обсуждениях, высокий уровень культуры исполнения заданий.

4 балла (четыре), ЗАЧТЕНО:

- достаточный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- усвоение основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, стилистическое и логическое изложение ответа на вопросы, умение делать выводы без существенных ошибок;
- владение инструментарием учебной дисциплины, умение его использовать в решении стандартных (типовых) задач;
- умение под руководством преподавателя решать стандартные (типовые) задачи;
- умение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях по изучаемой дисциплине и давать им оценку;
- работа под руководством преподавателя на практических, лабораторных занятиях, допустимый уровень культуры исполнения заданий.

3 балла (три), НЕЗАЧТЕНО:

- недостаточно полный объем знаний в рамках образовательного стандарта;
- знание части основной литературы, рекомендованной учебной программой дисциплины;
- использование научной терминологии, изложение ответа на вопросы с существенными лингвистическими и логическими ошибками;
- слабое владение инструментарием учебной дисциплины некомпетентность в решении стандартных (типовых) задач;
- неумение ориентироваться в основных теориях, концепциях и направлениях изучаемой дисциплины;
- пассивность на практических и лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

2 балла (два), НЕЗАЧТЕНО:

- фрагментарные знания в рамках образовательного стандарта;
- знания отдельных литературных источников, рекомендованных учебной программой дисциплины;
- неумение использовать научную терминологию дисциплины, наличие в ответе грубых стилистических и логических ошибок;
- пассивность на лабораторных занятиях, низкий уровень культуры исполнения заданий.

1 балл (один), НЕЗАЧТЕНО:

- отсутствие знаний и компетенций в рамках образовательного стандарта или отказ от ответа.

3.3 Образец тестовых заданий по дисциплине

Тесты по избранным главам кинетики и термодинамики

1. С изменением температуры при сообщении системе теплоты связано понятие

теплоемкости
скрытой теплоты
энтропии
энтальпии
энергии Гиббса

2. Процесс, в котором $V = \text{const}$, называется
изобарным
изохорно-изобарным
изохорным
изобарно-изотермическим

3. Процесс, в котором $t = \text{const}$, называется
изобарным
изохорно-изобарным
изохорным
изобарно-изотермическим
изотермическим

4. Уравнение состояния идеального газа:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{V}{VM}$$

$$V = \frac{m}{\rho}$$

$$\eta = \frac{m_{\text{прак}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

$$pV = nRT$$

5. В одном моль любого идеального газа содержится одно и то же число молекул, равное:

$$6,023 \cdot 10^{23}$$

$$6,023 \cdot 10^{23}$$

$$3,017 \cdot 10^{23}$$

$$3,017 \cdot 10^{23}$$

$$2,240 \cdot 10^{23}$$

6. Теплота, сообщенная системе в течение изотермического процесса, называется

открытой

скрытой

закрытой

полускрытой

полуоткрытой

7. Приращение величины обозначается в уравнении

△

□

*

:

Δ

8. В законе Дальтона речь идет о

концентрации

массе

относительной атомной массе

парциальном давлении

температуре

9. Признак системы, характеризующий меру беспорядка, - это:

энтальпия

энтропия

энергия Гиббса

внутренняя энергия

энергия активации

10. Процессы, в течение которых не изменяется, называются изэнтропическими

энтальпия

энтропия

энергия Гиббса

внутренняя энергия

энергия активации

11. Размерность скорости химической реакции:

моль

л · с

Ммоль

м/с

кг/с

мг/с

12. Соотношение между активными и неактивными молекулами определяется

- законом Авогадро
- уравнением Аррениуса
- уравнением Менделеева-Клапейрона
- законом Максвелла-Больцмана
- законом Гесса

13. Числом частиц (молекул), одновременно участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, обозначается:

- молекулярность реакций
- порядок реакций
- энергия реакций
- направление реакций
- химическое равновесие

14. Число, равное сумме показателей степеней концентраций реагирующих веществ в уравнении для скорости реакции, - это:

- молекулярность реакций
- порядок реакций
- энергия реакций
- направление реакций
- химическое равновесие

15. Время полураспада в случае процесса обратно пропорционально количеству исходного вещества

- мономолекулярного
- димолекулярного
- трехмолекулярного
- четырёхмолекулярного
- пятимолекулярного

16. Исходные вещества реагируют сразу в нескольких направлениях. Как называются такие реакции?

- обратимые
- необратимые

параллельные
перпендикулярные
последовательные

17. Каждая полоса спектра имеет одну крайнюю линию, которая называется:

середина полосы
начало полосы
кант полосы
интенсивность полосы
характер полосы

18. Важнейшая характеристика раствора – это:

агрегатное состояние
запах
цвет
вкус
состав

19. ... рассматривал растворы как неустойчивые химические соединения постоянного состава, находящиеся в состоянии частичной диссоциации, причём равновесие в этих процессах является динамическим.

Д.И. Менделеев
Н.С. Курнаков
А.М. Бутлеров
Н.А. Шилов
Н.А. Меншуткин

20..... установил, что в растворах большую роль играет также образование соединений переменного состава

Д.И. Менделеев
Н.С. Курнаков
А.М. Бутлеров
Н.А. Шилов
Н.А. Меншуткин

21. Одновременно идущие реакции, некоторые из которых могут идти в отсутствие других, эти же другие реакции не могут протекать в отсутствие первых, называют

параллельными
сопряженными
последовательными
обратимыми
необратимыми

22. Катализаторы биохимических процессов называют
ферментами
витаминами
углеводами
спиртами
кетонами

23. Законом Фика описывается
объем
температура
энтальпия
энтропия
диффузия

24. Кто предложил теорию промежуточных соединений в гомогенном катализе?

Д.И. Менделеев
Н.С. Курнаков
А.М. Бутлеров
Е.Н. Шпитальский
Н.А. Меншуткин

25. Прибавление к катализатору вещества, которое само по себе является каталитически недействительным, вызывает, иногда весьма значительное повышение эффективности процесса. Такие вещества получили название

промоторы
ингибиторы
каталитические яды
консерванты
красители

26. В формулировке закона Гесса звучит
скорость химической реакции
объем химической реакции
давление химической реакции
тепловой эффект химической реакции
энтропия химической реакции

27. Внутренняя энергия U – это та энергия, которая в скрытой форме заключена в каждом теле, и складывается из кинетической энергии движения всех частиц системы:

$$U = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{пост}} + E_{\text{межмол. взаим.}}$$
$$U = E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{пост}} + E_{\text{межмол. взаим.}}$$

$$U = E_{эл} + E_{вр} + E_{пост} + E_{межмол. \text{ взаим.}}$$

$$U = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр} + E_{межмол. \text{ взаим.}}$$

$$U = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр} + E_{пост}$$

28. Теплота не может переходить самопроизвольно от холодного тела к горячему, т.е. невозможен процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой. Это:

- постулат Клаузиуса
- закон Оствальда
- закон Вант-Гоффа
- правило Вант-Гоффа
- закон Генри

29. Наука, изучающая взаимопревращения теплоты, работы и различных видов энергии, – это:

- термодинамика
- кинетика
- кибернетика
- квантовая химия
- общая теория относительности

30. Любое состояние системы, т.е. макросостояние может быть реализовано большим числом не различимых для нас микросостояний. Для описания микросостояний необходимы сведения о положении конкретной молекулы в пространстве и распределении энергии между ними. $S = k \ln W$ – это:

- уравнение Больцмана
- уравнение Менделеева-Клапейрона
- постулат Клаузиуса
- закон Оствальда
- закон Вант-Гоффа

31. Графики $a = f(T)$ при $p = \text{const}$ называются:

- изобары
- изопикны
- изотермы
- адсорбаты
- изохоры

32. Теория Ленгмюра раскрывает понятие

- адсорбции
- электролитической диссоциации

ионного обмена
химического равновесия
выпадения осадков

33. Следствие существования внутреннего давления – силы, втягивающей молекулы внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности – это:

поверхностное натяжение
осмотическое давление
внутренняя энергия
работа
теплота

34. Единицы измерения: дин/см; эрг/см² характерны для
поверхностного натяжения
осмотического давления
внутренней энергии
работы
теплоты

35. Для определения поверхностного натяжения на границе жидкость – газ или жидкость – пар применяют:

метод капиллярного поднятия
метод экстракции
гравиметрический метод
титриметрический метод
фотометрический метод

36. $\Gamma = \frac{c}{RT} \cdot G$ — это:

уравнение Гиббса
уравнение Больцмана
уравнение Менделеева-Клапейрона
постулат Клаузиуса
закон Вант-Гоффа

37. Когда длина цепи жирной кислоты возрастает в арифметической прогрессии, поверхностная активность увеличивается в геометрической прогрессии. Это:

закон Авогадро
уравнение Аррениуса
уравнение Менделеева-Клапейрона
закон Максвелла-Больцмана
правило Дюкло-Траубе

38. При сравнительно больших концентрациях снижение во времени поверхностного натяжения с возрастанием c описывается $\Delta = \sigma_0 - \sigma \ln \left(\frac{c}{A} + 1 \right)$:

- законом Авогадро
- уравнением Аррениуса
- уравнением Менделеева-Клапейрона
- уравнением Шишковского
- правилом Дюкло-Траубе

39. Процесс, протекающий в одной фазе (любая реакция горения природного газа в воздухе, реакции ионного обмена) – это:

- гомогенные химические реакции
- гетерогенные химические реакции
- каталитические химические реакции
- обратимые химические реакции
- последовательные химические реакции

40. Процесс, протекающий на поверхности раздела фаз, - это:

- гомогенные химические реакции
- гетерогенные химические реакции
- каталитические химические реакции
- обратимые химические реакции
- последовательные химические реакции.

4 ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

4.1 Учебная программа дисциплины

Файл прилагается

4.2 Перечень рекомендуемой литературы

Основная:

1. Тиноко, З.К. Физическая химия (Принципы и применения в биологических науках) / ВэнгДж., Паглиси Дж. - М.: Техносфера, 2005.
2. Мушкамбаров, К.Н. Физическая и коллоидная химия. - М.: ГЭОТАРМЕД, 2002.
3. Мушкамбаров, Н.Н. Элементы математики и физической химии для биологов. - М.: ГЭОТАР - МЕД, 2001.
4. Уильяме, В. Физическая химия для биологов / В. Уильяме, Х. Уильяме - М.: Мир, 1976.
5. Китаев, Л.Е. Физическая химия для биологов в задачах и вопросах - М.: Просвещение, 2001.
6. Горшков, В.И. Физическая химия / И.Л. Кузнецов, В.И. Горшков - М.: МГУ, 1986.

Дополнительная:

1. Киреев, В.А. Краткий курс физической химии. - М.: Химия, 1978.
2. Болдырев, А.И. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 1974.
3. Шершавина, А.А. Физическая и коллоидная химия. - М.: Новое знание, 2005.
4. Зимин, А.Д. Коллоидная химия. - М.: Агар, 2003.
5. Гельфман, М. Коллоидная химия / М. Гельфман, О. Ковалевич, В. Юстратов - СПб. - М. - Краснодар: Лань, 2005.
6. Арсланов, В.В. Нанотехнология. Коллоидная и супрамолекулярная химия: Энциклопедический справочник. Более 1000 словарных статей, упорядоченных по английским эквивалентам / В.В. Арсланов. - М.: Ленанд, 2015. - 400 с.
7. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия: Учебник / В.В. Белик. - М.: Академия, 2015. - 176 с.
8. Вережников, В.Н. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: Учебное пособие / В.Н. Вережников, И. Гермашева. - СПб.: Лань, 2015. - 304 с.
9. Волков, В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник / В.А. Волков. - СПб.: Лань, 2015. - 672 с.

10. Зимон, А.Д. Коллоидная химия: Общий курс / А.Д. Зимон. - М.: Красанд, 2015. - 342 с.
11. Зимон, А.Д. Коллоидная химия наночастиц. / А.Д. Зимон. - М.: Научный мир, 2012. - 224 с.
12. Кругляков, П.М. Физическая и коллоидная химия. Практикум: Учебное пособие / П.М. Кругляков, А.В. Нуштаева, Н.Г. Вилкова и др. - СПб.: Лань, 2012. - 208 с.
13. Кругляков, П.М. Физическая и коллоидная химия. Практикум: Учебное пособие / П.М. Кругляков. - СПб.: Лань, 2013. - 208 с.
14. Кругляков, П.М. Физическая и коллоидная химия. / П.М. Кругляков. - М.: Высшая школа, 2010. - 319 с.
15. Фриш, С.Э. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник / С.Э. Фриш. - СПб.: Лань, 2015. - 672 с.
16. Фролов, Ю.М. Коллоидная химия: Учебник / Ю.М. Фролов, В.П. Шелякин. - СПб.: Лань П, 2016. - 336 с.
17. Хмельницкий, Р.А. Физическая и коллоидная химия / Р.А. Хмельницкий. - М.: Альянс, 2015. - 400 с.
18. Хозяев, И.А. Физическая и коллоидная химия. Практикум: Учебное пособие / И.А. Хозяев. - СПб.: Лань, 2012. - 208 с.
19. Хрущева, И.В. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие / И.В. Хрущева. - СПб.: Лань, 2015. - 288 с.