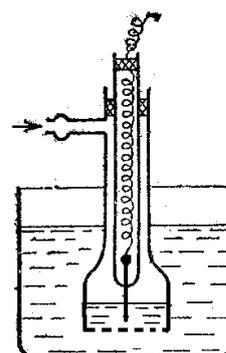
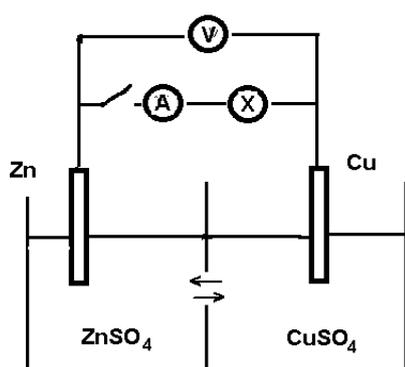
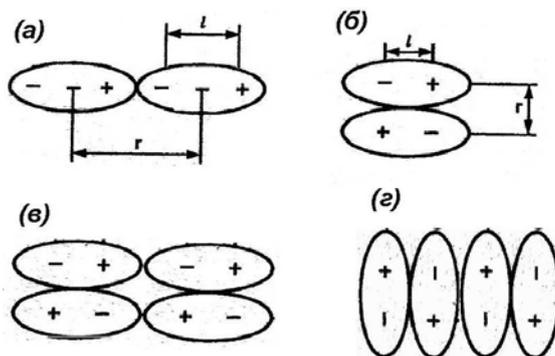


В.С. Сибирцев

**Основы электрохимических процессов
Практикум. Часть 1.**

Учебное пособие



Санкт-Петербург
2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В.С. Сибирцев

Основы электрохимических процессов

Практикум. Часть 1.

Учебное пособие

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2015

Сибирцев В.С. **Основы электрохимических процессов. Практикум.**
Часть 1. Учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2015. – 89 с.

Пособие соответствует программе курса «Основы электрохимических процессов» студентов–бакалавров профиля 223200.62.10. Содержит основные теоретические разделы курса, примеры решения типовых задач, тестовые задания, справочные данные к ним; а также подробное описание лабораторных работ, которые студенты должны выполнить в ходе освоения данной дисциплины. Предназначено для самостоятельной работы студентов.

Рекомендовано к печати Ученым советом инженерно–физического факультета, протокол № 3 от 10.03.2015.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2015

© В.С. Сибирцев, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Строение атомов	5
2. Строение молекул и типы химических связей	8
3. Молекулярные растворы	23
4. Коллоидные растворы	27
5. Адсорбция	30
6. Концентрационные расчеты	33
7. Основы химической термодинамики	39
7.1. Тепловые эффекты химических реакций	39
7.2. Определение направления протекания химических реакций	42
8. Химическое равновесие	47
8.1. Константа химического равновесия	47
8.2. Фазовые переходы и диаграммы	53
9. Основы химической кинетики	66
Список литературы	76
Приложение 1. Периодическая система элементов Д.И.Менделеева (ПСМ) .	77
Приложение 2. Таблица растворимости и ряд напряжений металлов	78
Приложение 3. Термодинамические величины некоторых веществ при стандартных условиях	79
Приложение 4. Определение равновесного состава системы	81
Приложение 5. Расчет кинетических характеристик химических реакций .	83

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Основы электрохимических процессов» является важной составляющей в системе знаний, умений и навыков, которые необходимо получить студентам–бакалаврам профиля 223200.62.10 (*физико–технические принципы аналитического приборостроения*).

В результате её освоения студенты должны получить представление об основных современных концепциях науки об электрохимических процессах и конкретных способах их бытовой, лабораторной и промышленной практической реализации – что включает представления об:

- основных электрохимических процессах, используемых в современной бытовой, лабораторной и промышленной практике;
- методах расчета основных параметров этих процессов;
- наиболее распространенных конструкциях бытовой, лабораторной и промышленной электрохимической аппаратуры;
- а также конкретных способах практической работы с этой аппаратурой.

При этом студенты должны научиться:

- формулировать и трактовать основные законы и понятия электрохимии;
- понимать сущность основных практически используемых в настоящее время электрохимических процессов;
- производить расчеты основных параметров этих процессов;
- а также использовать данные электрохимические процессы и приборы, основанные на них, в лабораторной практике – как самостоятельно, так и в ходе общекомандной работы.

Одним из наиболее необходимых условий освоения данной дисциплины является знание основных разделов общей и физической химии. Тезисному изложению которых (*включая как основные теоретические понятия, так и примеры решения типовых задач, тестовые задания и справочные данные к ним*) и посвящена 1-я часть настоящего пособия.

2-я часть данного пособия посвящена краткому изложению основных положений химии элементов и теории электролитов, а также простейших методов статистической обработки экспериментальных данных.

3-я часть данного пособия посвящена рассмотрению основных процессов, протекающих в гальванических ячейках и при электрохимической коррозии; использованию этих процессов в различных методах электрохимического анализа; а также описанию лабораторных работ, которые студенты должны выполнить в ходе освоения дисциплины «Основы электрохимических процессов».

1. СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Предметом химии является рассмотрение строения и свойств всех возможных веществ, а процессов взаимодействия между ними, называемых химическими реакциями.

При этом, элементарной структурной единицей любого вещества является его молекула, в которой в определённом порядке соединены атомы «химических элементов», описываемых во всем известном к настоящему времени многообразии «Периодической системой Д.И.Менделеева» (ПСМ) (см. приложение 1).

В химических реакциях происходит только перегруппировка таких атомов. В ходе которой из одних молекул образуются другие – в то время как, общее количество атомов разных элементов в начале и в конце реакции не меняется (*превращение одних элементов в другие является предметом уже ядерной физики и химии*).

В свою очередь, любой атом, содержит относительно массивное, но весьма малое по размерам ядро, состоящее из положительно заряженных протонов (*общее число которых определяет порядковый номер элемента в ПСМ*) и незаряженных нейтронов.

При этом, атомы с одинаковым количеством протонов, но разным числом нейтронов в составе ядра, называются изотопами. Так например водород может существовать в виде протия (${}^1\text{H}$), дейтерия (${}^2\text{H}$) и трития (${}^3\text{H}$).

А масса одного протона или нейтрона составляет, приблизительно, 1.7×10^{-24} грамма. Этому же числу равна, приблизительно, одна «относительная единица массы» – в которых выражается атомная масса (M_r) любого элемента в ПСМ.

При этом, применительно к изотопу, M_r показывает суммарное количество протонов и нейтронов в ядре атома. А дробные значения M_r , которые приводятся в ПСМ, отражают соотношение изотопов данного элемента, соответствующее их относительному количественному содержанию в Природе (*вернее, в той её совсем небольшой части, которую составляет литосфера планеты Земля – единственно доступная до настоящего времени для длительного существования человека*).

Вокруг ядра атома располагаются отрицательно заряженные электроны. Их общее количество равно количеству протонов в ядре. Электрический заряд одного электрона количественно равен заряду протона ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл), но имеет противоположный знак. А масса покоя одного электрона составляет 9.1×10^{-28} гр (*т.е. примерно 0,05 % от массы протона или нейтрона*).

Любой электрон, по современным представлениям, может быть полностью охарактеризован набором из 4-х квантовых чисел. При этом, 1-ое

или «главное» квантовое число (*обозначается n и может принимать значения 1,2,3,4,5...*) определяет номер уровня, на котором находится электрон. 2-ое квантовое число обозначается l и может принимать значения 0,1,2,3 – которым соответствуют обозначения подуровней **s**, **p**, **d**, **f** и определённый вид атомной орбитали. 3-е («магнитное») квантовое число определяет так называемую «ориентацию» атомной орбитали (*при этом, число значений магнитного квантового числа, соответствующее числу орбиталей на подуровне, равняется $2l+1$*). А 4-е квантовое число определяет так называемый «спин» электрона (*который может иметь только два значения*).

По принципу Паули в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором 4-х квантовых чисел. Следствия из этого принципа определяют количество электронов на уровнях и подуровнях. Так максимальное количество электронов на s-, p-, d- и f- подуровнях равно, соответственно: 2, 6, 10 и 14. А число подуровней на уровне равняется номеру уровня. В соответствии с вышеизложенным, на 1-ом электронном уровне содержится 2 электрона, на 2-ом – 8 электронов, на 3-ем – 18 электронов, на 4-ом – 32 электрона и т.д.

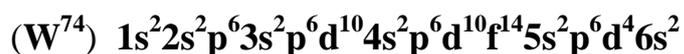
Однако реакционноспособными из них являются только так называемые «внешние» электроны (*обладающие наибольшей энергией и слабее всего связанные с ядром своего атома*), которых, как правило, не бывает более 8-и.

При этом, чем меньше электронов у рассматриваемого элемента на внешнем уровне, тем легче этот элемент отдаёт их при взаимодействии с другими элементами. И наоборот, чем больше электронов у рассматриваемого элемента на внешнем уровне, тем более этот элемент склонен при взаимодействии с другими элементами забирать себе электроны (*причем, преимущественно, таким образом, чтобы на его внешнем уровне оказалось 8 электронов*).

Так, щелочные металлы (*IA подгруппа ПСМ с одним электроном на внешнем уровне*) при почти любом взаимодействии стремятся отдать свой единственный «внешний» электрон другому элементу. Галогены (*VIIA подгруппа ПСМ с 7-ю электронами на внешнем уровне*) при почти любом взаимодействии стремятся забрать себе один «внешний» электрон от другого элемента. А инертные газы (*VIIIA подгруппа ПСМ с 8-ю электронами на внешнем уровне*) в нормальном состоянии не вступают практически ни в какие химические взаимодействия.

Число s- и p-электронов на последнем, «внешнем» уровне соответствует номеру группы в короткопериодном варианте ПСМ (*от 1 у щелочных металлов до 8 у инертных газов*). Номер периода в ПСМ соответствует числу электронных уровней, имеющих в атоме рассматриваемого элемента. p-электроны в атомах появляются, начиная только со 2-го уровня; d-электроны – с 3-го; f-электроны – с 4-го.

Так, например, для вольфрама (W^{74}) можно определить количество подуровней по числу рядов соответствующих элементов. Перед вольфрамом располагается 6 s-рядов, 4 p-ряда, 2 полных d-ряда и один неполный (*вольфрам находится на нём 4-ым по счёту*), а также один f-ряд. Следовательно, вольфрам содержит 6 s-подуровней, 4 p-подуровня (*на каждом из которых по 3 p-орбитали*), 3 d-подуровня (*2 полных и один неполный, на котором 4 электрона*) и один f-подуровень. В результате, электроны в атоме вольфрама располагаются следующим образом:



Название подуровня:	s	p	d	f
Число подуровней:	6	4	2+1(4)	1
В скобках указано число электронов на неполном d-подуровне.				
Общее число электронов 74 ($6 \times 2 + 4 \times 6 + 2 \times 10 + 1 \times 4 + 1 \times 14$)				

При этом, однако, нужно учитывать, что приведенное распределение электронов не соответствует их распределению в порядке возрастания энергии на внешнем и предвнешнем уровнях (*которое определяется правилом Клечковского: « $1s < 2s < 3s < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s$ » и т.д.*). Но тем не менее, приведенный здесь способ даёт возможность установить: число различных подуровней (*как заполненных, так и незаполненных*), тип элемента, номер группы и т.д. А при необходимости, может быть учтён и «проскок» (*провал*) электронов с одного подуровня на другой (*В настоящем пособии это явление практически не отражается в материале разделов. Но в целом, для промежуточных элементов достаточно обычным является «проскок» одного из электронов из конца или середины подуровня. А для палладия, например, отмечается одновременный проскок двух электронов на d-подуровень*).

Кроме того, необходимо учитывать, что, в соответствии с последними представлениями современной квантовой теории, электрон проявляет свойства как частицы, так и волны. Вследствие чего, например, в свободном состоянии один электрон может проявлять себя, как несколько частиц, одновременно присутствующих в нескольких областях пространства (*явление «квантового дуализма»*).

А в составе атома (*а тем более молекулы*) тот же электрон, вообще, является локализованным не в какой-либо конкретной точке, а в целой области пространства (*значительно большей, как правило, ядра атома*) – причем, отнюдь не равномерно и однородно. Вследствие чего, говорят об «электронном облаке» и его «плотности». Причем, для электронов, образующих химическую связь между атомами разных элементов, «плотность» эта больше возле атомов, имеющих большую «электроотрицательность» (*«сродство к электрону»*) – имеющую тенденцию увеличиваться с увеличением номера группы элемента в ПСМ

(слева направо) и уменьшением его порядкового номера в группе (снизу вверх).

Задания для тестирования 1.01 ... 1.30

На основании ПСМ (см. приложение 1), для заданного элемента (см. таблицу) определить число s-, p-, d- и f-орбиталей – на которых в нормальном состоянии находятся электроны. Распределить электроны по уровням и подуровням. Указать число внешних электронов, способных участвовать в образовании химических связей. Указать для заданного элемента возможные значения степеней окисления и степень окисления в наиболее устойчивом состоянии.

Таблица 1.1 – Данные по химическим элементам

(1.01) $_{37}\text{Rb}$	(1.06) $_{42}\text{Mo}$	(1.11) $_{47}\text{Ag}$	(1.16) $_{52}\text{Te}$	(1.21) $_{72}\text{Hf}$	(1.26) $_{78}\text{Pt}$
(1.02) $_{38}\text{Sr}$	(1.07) $_{43}\text{Tc}$	(1.12) $_{48}\text{Cd}$	(1.17) $_{53}\text{I}$	(1.22) $_{73}\text{Ta}$	(1.27) $_{79}\text{Au}$
(1.03) $_{39}\text{Y}$	(1.08) $_{44}\text{Ru}$	(1.13) $_{49}\text{In}$	(1.18) $_{54}\text{Xe}$	(1.23) $_{75}\text{Re}$	(1.28) $_{80}\text{Hg}$
(1.04) $_{40}\text{Zr}$	(1.09) $_{45}\text{Rh}$	(1.14) $_{50}\text{Sn}$	(1.19) $_{55}\text{Cs}$	(1.24) $_{76}\text{Os}$	(1.29) $_{82}\text{Pb}$
(1.05) $_{41}\text{Nb}$	(1.10) $_{46}\text{Pd}$	(1.15) $_{51}\text{Sb}$	(1.20) $_{56}\text{Ba}$	(1.25) $_{77}\text{Ir}$	(1.30) $_{83}\text{Bi}$

2. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Химическая связь – это совокупность всех сил, удерживающих вместе два или более атомов, ионов, молекул или надмолекулярных структур. Мерой её прочности служит энергия связи – определяемая работой, которую необходимо затратить для разрушения данной связи. Важной характеристикой является также длина связи – определяемая расстоянием между центрами атомов А и В в молекуле АВ.

Известны следующие основные виды химических связей: ковалентная, ионная, металлическая, водородная. Кроме того, между молекулами могут существовать связи, обусловленные силами Ван-дер-Ваальса.

Любая ковалентная связь характеризуется образованием двухэлектронной орбитали, общей для двух атомов. Это может происходить:

(1) либо за счёт перекрывания одноэлектронных неспаренных орбиталей каждого из атомов (*обменный механизм*),

(2) либо за счёт объединения двухэлектронной орбитали (*неподелённой электронной пары*) одного атома с незаполненной орбиталью другого атома (*Донорно–акцепторный механизм, приводящий к образованию так называемой координационной связи – имеющей место, в частности, между атомом–комплексобразователем и лигандами внутренней сферы*

у большинства комплексных соединений. По остальным своим свойствам, впрочем, этот тип связей полностью равноценен ковалентным связям, образующимся по обменному механизму).

Ковалентная связь характеризуется своей направленностью, насыщенностью и полярностью (в случае, если в ней участвуют атомы химических элементов с разной электроотрицательностью).

Общее число ковалентных связей, образуемых атомом, характеризует валентность этого атома. При этом, между двумя атомами может образоваться как одинарная, так и двойная или тройная ковалентная связь (за счёт, соответственно, одной, двух или трёх общих пар электронов). За счёт гибридизации орбиталей, все одинарные ковалентные σ -связи между атомами одинаковых элементов в молекуле совершенно равнозначны – независимо от того, образованы они s- или p-электронами (см. ниже объяснение структур молекул CH_4 и NH_3). В то время как, добавочные к ним кратные π -связи менее прочны (и соответственно, более реакционноспособны), чем вышеупомянутые σ -связи.

В гомоатомных молекулах (простые вещества, типа H_2 , O_2 и т.п.), где электронная плотность распределена равномерно между атомами – образуется неполярная ковалентная связь.

А в гетероатомных молекулах образуется полярная ковалентная связь.

При этом, в последнем случае электрические плотности положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов не совпадают (причем электронная плотность повышается вблизи атома с большей электроотрицательностью; см. предыдущий раздел). Вследствие чего возникает так называемый «постоянный электрический диполь», характеризуемый дипольным моментом связи:

$$\mu_{\text{св}} = q \cdot l, \quad (2.1)$$

где q – нескомпенсированный заряд диполя (условно описываемый как два равных по величине и противоположных по знаку заряда $q+$ и $q-$ на концах диполя), l – вектор, направленный в сторону более электроотрицательного атома (у которого $|l|$ равен длине диполя). Дипольный момент обычно выражают в Дебаях ($1 \text{ Д} = 3.34 \cdot 10^{-34} \text{ Кл} \cdot \text{м}$). А дипольный момент молекулы, в которой имеется несколько полярных ковалентных связей, получают по правилу сложения векторов: $\mu_{\text{мол}} = \Sigma \mu_{\text{св}}$.

Кроме того, в случае большой разности в электроотрицательности атомов (как, например, у галогенидов щелочных металлов), между ними образуется ионная связь. Это предельный случай ковалентной полярной связи, образуемый за счёт сил электростатического притяжения между разноимённо заряженными частицами (ионами). Такая связь, в отличие от ковалентной, ненаправленна, ненасыщаема и весьма редко встречается в природе «в чистом виде», если вещество не находится в состоянии плазмы.

В простейших случаях последовательность действий при установлении строения молекулы по методу валентных связей (*обменный механизм*) сводится к определению состояния каждого атома, выявлению его свободных орбиталей, выявлению свободных орбиталей атомов, объединению свободных электронов в пары, изображению одного из атомов (*обычно, наиболее многовалентного*) с линиями, показывающими направление связей и размещению в конце каждой линии атомов другого элемента.

Также по представлениям теории валентных связей в образовании таких связей могут участвовать не только те атомные орбитали (АО), которые находятся в составе уровней и подуровней атомов (*как например, s и p*), но и так называемые гибридные орбитали. Последние образуются при переходе атомов из нормального состояния в возбужденное.

Так например, в нормальном состоянии атом углерода имеет на внешнем уровне одну электронную пару (*s-электроны*) и два неспаренных p-электрона (*см. предыдущий раздел*). В молекуле метана (CH_4) содержатся 4 связи **C–H** – то есть задействованы 4 пары электронов. Следовательно, имеет место появление на внешнем уровне атома углерода 4-х неспаренных электронов. Принято считать, что при этом атом углерода переходит в возбужденное состояние. В результате чего, в процессе образования молекулы метана на внешнем уровне атома углерода образуются 4-е гибридных атомных q-орбитали – энергетически равноценных и равномерно распределенных в пространстве вокруг ядра атома углерода (*sp³-гибридизация, которая может быть записана в виде sp³→q⁴*), которые перекрываются с одинарными s-орбиталями атомов водорода. При этом получаются 4-е одинаковые полярные ковалентные связи, направленные от атома углерода (*находящегося в центре молекулы метана*) к атомам водорода, образуя правильный тетраэдр, в котором углы между связями равны и составляют 109,5° (*см. рис.2.1*).

Гибридные орбитали содержатся, в частности, также в плоской молекуле **NH₃** (*где углы между связями составляют 120°*, и происходит *sp²-гибридизация в виде sp²→q³*) и в линейной молекуле **BeCl₂** (*где происходит sp-гибридизация в виде sp→q²*).

В тоже время, молекула воды (**H₂O**) имеет уже не линейную, а угловую структуру. Это происходит потому, что хотя на внешнем уровне атома кислорода содержится 6 электронов (2s и 4p) – «валентными» (*то есть непосредственно участвующими в образовании химических связей*) из них являются только 2 p-электрона (*иначе, в составе молекулы воды на внешнем уровне связанного атома кислорода оказалось бы больше 8 электронов – что, как указано в предыдущем разделе, неприемлемо*). А остальные 4 электрона, сгруппированные в 2-е «неподелённые электронные пары» (*в составе каждой из которых электроны отличаются друг от друга лишь значением «спинового квантового числа»; см. предыдущий*

раздел) образуют с оставшимися двумя одинарными «валентными» электронами атома кислорода объёмную тетраэдрическую структуру (наподобие той, о которой говорилось выше применительно к возбужденному атому углерода). Однако поскольку свойства неподеленной электронной пары (принадлежащей одному атому) и поделенной электронной пары (принадлежащей двум атомам, связанным ковалентной связью) всё же несколько различаются – угол между валентными p - s связями между атомами кислорода и водорода в молекуле воды составляет не $109,5^\circ$ (как в молекуле метана), а 104° .

Аналогично, молекула аммиака (NH_3) имеет не плоскую (как например, BH_3), а объёмную пирамидальную структуру (см. рис.2.1). Это происходит потому, что у молекулы азота на внешнем уровне имеется не 3 (как у бора), а 5 электронов. Но в образовании химических связей с s -электронами атомов водорода участвуют только 3 внешних p -электрона атома азота. А оставшиеся 2 внешних s -электрона составляют неподелённую электронную пару, принадлежащую исключительно атому азота.

В то же время, у аналогов H_2O и NH_3 угол между химическими связями в молекуле значительно ближе к 90° (в связи с уменьшением электроотрицательности серы, силена, фосфора, мышьяка по отношению к кислороду и азоту).

Помимо этого, хотя во всех вышерассмотренных в этом разделе случаях между атомами образовывались одинарные σ -связи (направленные по линии, соединяющей центры атомов). Однако, если между атомами в молекуле имеются две (как например, в молекуле CO_2) или три (как например, в молекуле N_2) ковалентные связи – то π -связи (дополнительные к σ -связи) в таких молекулах образуются перекрыванием орбиталей в направлении, перпендикулярном линии, соединяющей центры атомов (см. рис.2.1). Причем, энергия таких π -связей несколько меньше, чем у σ -связи – что приводит к большей реакционной способности π -связей.

Кроме того, такие например молекулы, как H_2O_2 или $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (дихлорэтан) имеют возможность образовывать два изомерных варианта своей угловой структуры (в жидком или газовом состоянии способных, впрочем, ко взаимопревращению – и лишь в кристаллическом состоянии различающихся по своим свойствам).

А у дихлорэтена (C_2HCl_2) из-за наличия помимо σ - ещё и дополнительной π -связи между атомами углерода нет возможности свободного вращения друг относительно друга C_2HCl_2 -фрагментов внутри молекулы. И потому, даже в жидком или газовом состоянии имеются два различных по свойствам изомерных варианта структуры молекулы дихлорэтена (см. рисунок 2.1).

На рисунке 2.2 показано, как можно предсказывать пространственную структуру простых молекул – исходя из наличия или отсутствия у их центрального атома (А) на внешнем электронном неподделенных электронных пар (Е) и свободных внешних орбиталей (за счёт которых образуются ковалентные σ -связи А–Х).

На рис.2.1 проиллюстрирована пространственная структура конкретных молекул, которые уже обсуждались в этом разделе. На рис.2.3 показаны различные случаи перекрывания атомных орбиталей при образовании σ - и π -связей. А в таблице 2.1 указаны основные характеристики таких σ - и π -связей в молекулах конкретных веществ (При этом 2-я ковалентная π -связь в молекулах СО и NO образуется не по обменному механизму, как у других указанных в данной таблице веществ, а по донорно–акцепторному. Это происходит из-за того, что атом кислорода, принадлежа VIA подгруппе ПСМ и может принять на свой внешний уровень всего 2 дополнительных электрона – вследствие чего, для образования 3-й связи он предоставляет другим атомам свою неподделённую электронную пару полностью).

Таблица 2.1 - Длина (r) и энергия диссоциации (E) некоторых химических связей

Соединение	Связь	r , нм	E , кДж/моль
этан, алканы	C–C	0,154	382
	C–H	0,1095	413
	C–F	0,1384	485
	C–Cl	0,1767	317
	C–Br	0,194	264
	C–I	0,214	197
бензол, арилы	C–C	0,140	486
этен, алкены	C=C	0,134	587
ацетилен, алкины	C≡C	0,120	821
СО	C≡O	0,1128	1072
СО ₂	C=O	0,116	800
Н ₂ О	O–H	0,0958	460
спирты	O–H	0,096	439
Н ₂ О ₂ , пероксиды	O–O	0,148	139
Н ₂ S	S–H	0,1346	363
SO ₂	S=O	0,1432	526
NH ₃ , амины	N–H	0,1008	385
NO	N≡O	0,1151	626
AsH ₃ , арсины	As–H	0,1519	199
N ₂	N≡N	0,1098	942

H₂O	O—H…O	0,176	14
CH₃OH	O—H…O	0,175	20
CH₃COOH	O—H…O	0,163	24
NH₃	N—H…N	0,210	8
CH₃NH₂	N—H…N	0,210	8
HCN	C—H…N	0,210	19
HF	F—H…F	0,144	40

Примечания: «...» обозначена водородная связь (для которой там, где она есть, в таблице и указаны r и E).

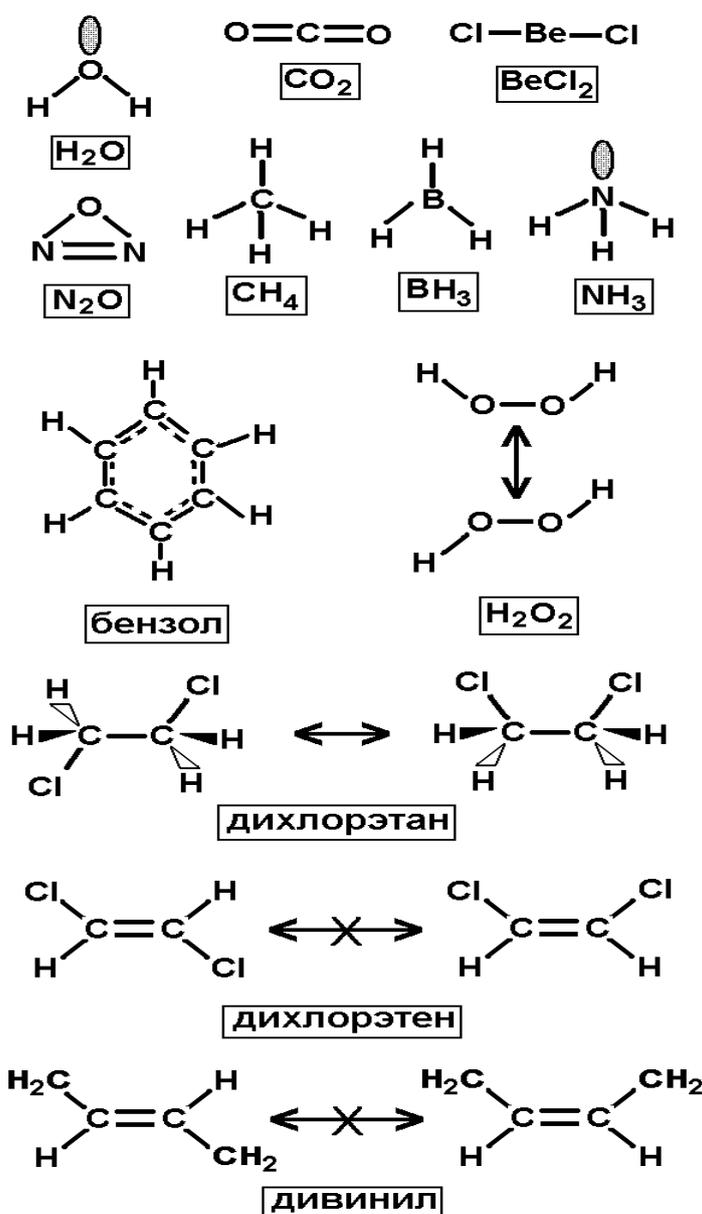


Рисунок 2.1 - Примеры пространственной структуры некоторых молекул.

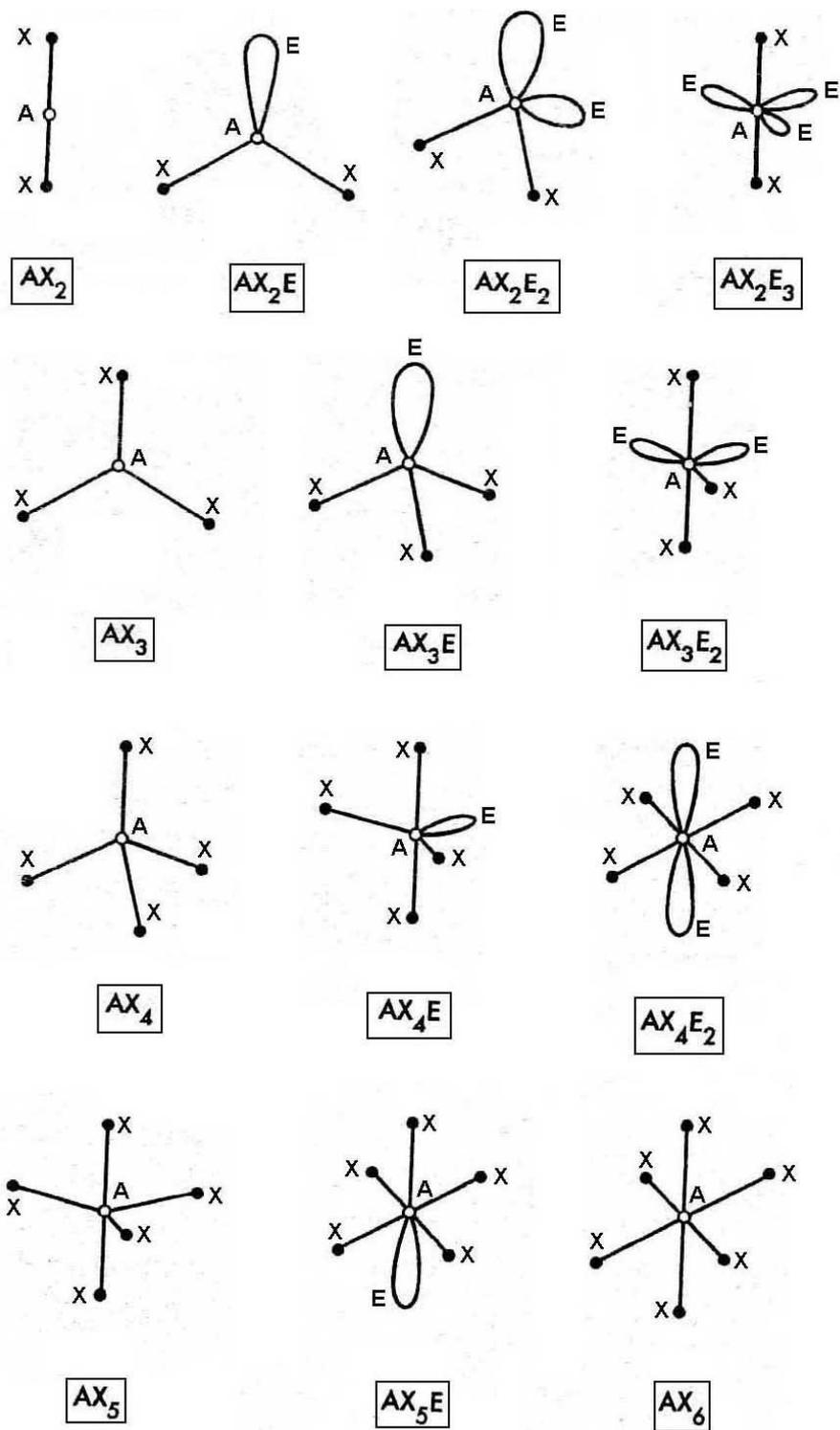


Рисунок 2.2 - Предсказание пространственной структуры молекул. здесь **E** – неподеленные электронные пары центрального атома **A**.

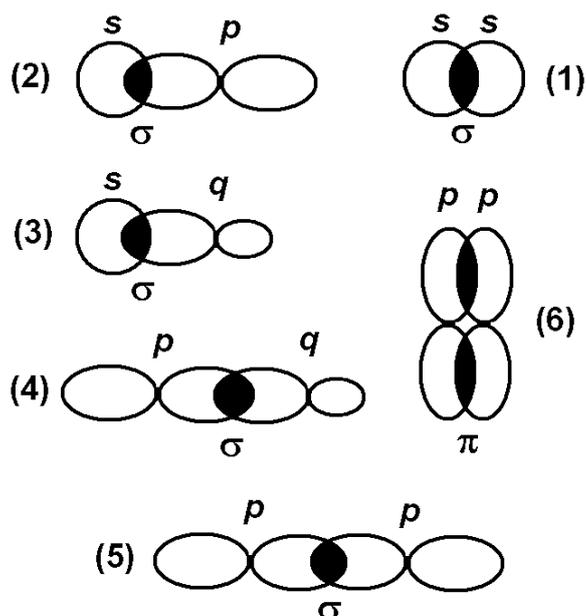


Рисунок 2.3 - Перекрывание внешних электронных орбиталей атомов (s- , p- и q-гибридных) при образовании ковалентных σ -связей (1)–(5) и π -связи (6).

Также теория валентных связей рассматривает так называемые нелокализованные связи – в которых связующая электронная пара принадлежит одновременно более чем двум атомам (как например, в молекулах HNO_3 , ионах NH_4^+ , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и т.п.). При этом, в частности, у бензола (C_6H_6) все связи между атомами углерода равноценные и 1,5–кратные; а у дивинила – 1,33–кратные (см. рис.2.1).

И наконец, помимо внутримолекулярных связей (рассматриваемых выше в настоящем разделе), весьма распространены в природе также межмолекулярные химические связи, определяющие разные агрегатные состояния одного и того же вещества: твёрдое, аморфное (или иначе, гелеобразное или стеклообразное – промежуточное между жидким и твёрдым), жидкое, газообразное, в виде плазмы (газообразное состояние вещества, в котором больше 1 % его находится в ионизированном виде – как например, в области «открытого» пламени).

При этом, в газах при давлениях до 50 атм межмолекулярные связи, как правило, отсутствуют. А в твёрдом (или иначе, кристаллическом) состоянии вещества межмолекулярные связи значительно более многочисленны и энергоёмкие, чем в жидкостях (да и называть их, применительно к кристаллическим структурам, следовало бы, скорее, «надмолекулярными» – поскольку само понятие «молекула» там в большинстве случаев

малоприменимо). В результате чего, у веществ, находящихся в твёрдом состоянии (в отличие от аморфного, жидкого и газообразного состояний) многие свойства (такие, как тепло- и электропроводность, напряжение сдвига, показатель преломления и т.п.) зависят от направления (анизотропия свойств). А также существуют разные модификации одного того же вещества в твёрдом состоянии (как например, алмаз и графит, в случае углерода), из-за разного строения кристаллической решетки обладающие разными физико-химическими свойствами.

Водородная связь образуется при обобществлении атома водорода между значительно более электроотрицательными атомами (такими как *F, Cl, O, N, P, S*). При этом, с 1-м из них атом водорода сохраняет ковалентную связь (образованную по обменному механизму). А со 2-м образует собственно водородную связь, имеющую в 1,5–2 раза большую длину ($r = 0,14–0,21$ нм) и в 10–20 раз меньшую энергию ($E = 8–40$ кДж/моль), чем ковалентная (см. таблицу 2.1).

Этот тип взаимодействия может быть как внутри-, так и межмолекулярным (см. рис.2.4). В последнем случае, молекулы одного и того же или разных веществ (например, воды и спиртов) объединяются в димеры и более сложные ассоциаты, представляющие собой одномерные образования (цепи, кольца), двумерные плоские сетки либо различные трехмерные пространственные структуры (например, тетраэдрические в кристаллах льда). В результате, вещества с водородными связями имеют, в частности, более высокие температуры плавления и кипения, чем следовало бы ожидать на основании их положения в ПСМ.

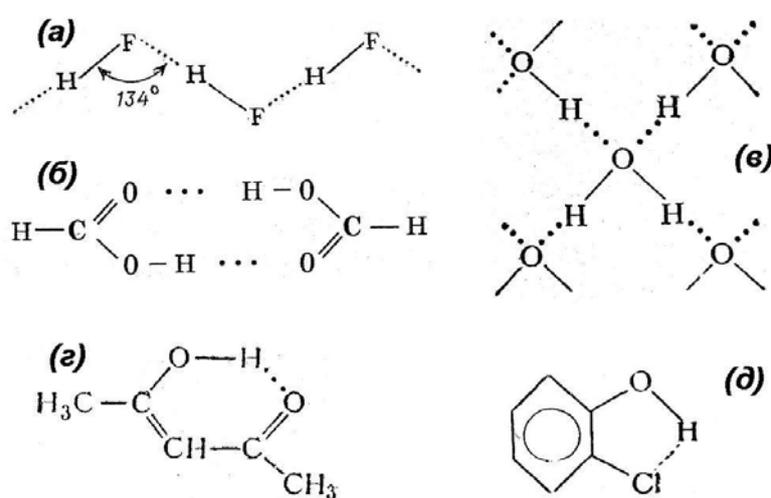


Рисунок 2.4 - Примеры межмолекулярных (а)–(в) и внутримолекулярных (г)–(д) водородных связей (обозначены «...»).

Кроме того, между молекулами веществ, находящихся в конденсированном состоянии (*жидкое и твердое*), существуют взаимодействия, называемые силами Ван-дер-Ваальса. Энергия этого взаимодействия весьма незначительна по сравнению даже с водородными связями и убывает, в основном, обратно пропорционально 6-й степени расстояния между частицами (*тогда как энергия водородных и ковалентных связей убывает пропорционально квадрату расстояния между атомами*). Однако наличие этих связей играет большую роль в образовании жидкого состояния вещества (*для которого характерно так называемое «ближнее упорядочение» молекул – в отличие от «дальней упорядоченности», характерной для веществ, находящихся в твёрдом состоянии*). При этом, по способу возникновения выделяют три разновидности таких сил.

Ориентационные Ван-дер-Ваальсовы силы возникают при взаимодействии между полярными молекулами (*имеющими постоянный дипольный момент*). При этом становится возможной только одна преимущественная взаимная пространственная ориентация взаимодействующих молекул. При которой положительные и отрицательные концы диполей максимально сближены в пространстве по типу «цепочки» либо «сэндвича» (*см. рис.2.5*). Однако могут образовываться ансамбли между не только 2-мя, но и большим количеством частиц.

Энергия такого взаимодействия:

$$E_{OP} = - 2\mu^2 / [r \cdot (r^2 - l^2)], \quad (2.2)$$

где r – расстояние между центрами диполей, образуемых каждой из взаимодействующих молекул, l – длина диполя, μ – дипольный момент (*см. формулу 2.1*).

Или, если $l \ll r$,

$$E_{OP} = - 2\mu^2 / r^3 .$$

Либо для 2-х разных молекул

$$E_{OP} = - 2 \cdot \mu_1 \cdot \mu_2 / r^3$$

(*в молекулярных кристаллах, для квадруполь типа «сэндвич»*)

или $E_{OP} = - 2 \cdot \mu_1^2 \cdot \mu_2^2 / (3r^6 \cdot kT)$ (*в жидкостях и сжатых газах – где из-за теплового движения молекулы ориентированы по-разному*),

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К (*постоянная Больцмана*).

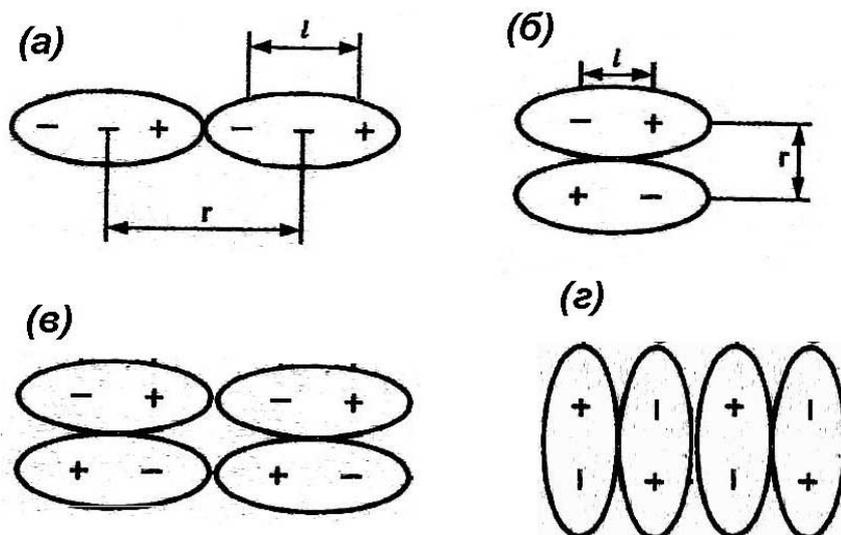


Рисунок 2.5 - Примеры образования ансамблей из 2-х (а, б) и 4-х (в, г) диполей по типу «цепочка» (а), «сэндвич» (б, г) или смешанному «цепочка–сэндвич».

Индукционные Ван-дер-Ваальсовы силы возникают при взаимодействии полярных молекул с неполярными. При этом, в процессе сближения таких молекул, постоянный диполь полярной молекулы индуцирует появление диполя в неполярной молекуле.

Энергия такого взаимодействия:

$$E_{ин} = -\alpha H^2/2, \quad (2.3)$$

где α – поляризуемость нейтральной молекулы,

$H = 2rle / (r^2 - l^2/4)^2$ (напряженность поля в центре неполярной молекулы),

$e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл (заряд электрона).

Или, если $l \ll r$,

$$E_{ин} = -2\alpha\mu^2 / r^6.$$

Таким образом, это взаимодействие не зависит от температуры и растет с ростом поляризуемости неполярной молекулы и полярности диполя.

Дисперсионные Ван-дер-Ваальсовы силы существуют всегда и между любыми типами частиц. Их возникновение обусловлено движением

электронов в атомах. При этом, хотя в среднем дипольный момент атома равен нулю – в нём существуют мгновенные диполи (*между положительно заряженными ядром и отрицательно заряженными электронами*), постоянно меняющиеся по величине и направлению. В результате, возникают силы, сближающие молекулы.

Энергия такого взаимодействия:

$$(для\ одинаковых\ молекул) \quad E_{ДП} = -2\alpha I / 4r^6 \quad (2.4)$$

$$(для\ разных\ молекул) \quad E_{ДП} = - (1,5/r^6) \cdot (\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot I_1 \cdot I_2 / (I_1 + I_2))$$

где I – потенциал ионизации молекулы.

При этом, поскольку I для разных молекул отличаются, как правило, не больше, чем на 10 эВ – то различие в $E_{ДП}$ этих молекул определяется, главным образом, их поляризуемостью (α). Кроме того, важной особенностью дисперсионного взаимодействия является его аддитивность (*т.е. общая энергия дисперсионного взаимодействия 3-х частиц представляет из себя сумму 3-х парных взаимодействий между этими частицами и т.д.*).

Таблица 2.2 - Дисперсионный (1), ориентационный (2) и индукционный (3) вклады в энергию парного межмолекулярного взаимодействия двух молекул.

Молекула	μ , Д	$\alpha \times 10^{30}$, м ³	I , эВ	$E \cdot r^6 \times 10^{25}$, Дж·м ⁶		
				1	2	3
СО	0,12	0,99	14,3	67,5	0,0034	0,057
HI	0,38	5,40	12,0	382	0,35	1,68
HBr	0,78	3,58	13,3	176	6,2	4,05
HCl	1,03	2,63	13,7	105	18,6	5,4
NH₃	1,50	2,21	16	93	84	10
H₂O	1,84	1,48	18	47	190	10

Энергия различных видов Ван-дер-Ваальсового взаимодействия для разных веществ приведена в таблице 2.2. Откуда видно, что среди этих

взаимодействий дисперсионный эффект является наибольшим почти для всех молекул (*кроме наиболее полярных – как например, H₂O*); ориентационный вклад следует учитывать только для сильнополярных молекул;

а индукционный эффект является незначительным для всех видов молекул (*кроме случая взаимодействия сильных диполей с хорошо поляризуемыми молекулами*).

Помимо этого, при большом сближении молекул, между ними начинают действовать Ван-дер-ваальсовы силы отталкивания, энергия которых может быть выражена как:

$$E_{от} = B/r^{12} \quad (2.5)$$

(где **B** – эмпирическая константа). И соответственно, общая энергия Ван-дер-ваальсового межмолекулярного взаимодействия может быть получена как:

$$E_{ММВВ} = E_{ор} + E_{ин} + E_{дп} + E_{от} \quad (2.6)$$

И наконец, взаимодействие ионов с незаряженными молекулами растворителя (*характерное, в частности, для процессов сольватации и гидратации*) представляет собой случай, промежуточный между ковалентным и Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. При этом, энергия взаимодействия жесткого неполяризуемого иона (*характерного, например, для щелочных металлов*) с полярной молекулой может быть выражена уравнением:

$$E_{ГД} = - \left((\epsilon\mu / r^2) + (\alpha e^2 / 2r^4) \right) . \quad (2.7)$$

И поскольку основной компонент уравнения (2.7) убывает с квадратом расстояния между молекулами – сольватация и гидратация являются дальнедействующим взаимодействием (*на расстоянии 30 нм составляющим 20–60 кДж/моль*), способным распространяться не только на ближайшие к иону молекулы растворителя, но и на более дальние.

Ион–дипольные взаимодействия играют большую роль в растворах электролитов в полярных растворителях. Причем, часто в этих случаях связь растворителя с ионами сохраняется и при кристаллизации – что объясняет существование множества кристаллогидратов и кристаллосольватов солей (*типа: Na₂SO₄·10H₂O , LiClO₄·4CH₃OH , AlBr₃·C₆H₆ и т.д.*).

Особенно же значительно тип и количество межмолекулярных химических связей влияет на свойства веществ, находящихся в твёрдом состоянии.

Так вещества с молекулярной кристаллической решеткой, в узлах которой содержат молекулы, которые соединяются в единый кристалл за счёт вышерассмотренных слабых водородных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Такую решетку имеют подавляющее большинство органических кристаллов + твёрдые I_2 , CO_2 , H_2O + соединения галогенов с металлами большой валентности ($TiCl_4$, WCl_6) и т.п. При этом, такие вещества, как правило, имеют низкие температуры плавления и кипения (особенно, неполярные вещества типа I_2), малую прочность, легколетучи и т.п.

Вещества, с ионной кристаллической решёткой (катионы и анионы которых удерживаются в узлах кристалла за счёт ионных связей) имеют, как правило, очень высокие температуры плавления и кипения (Которые, впрочем, весьма значительно уменьшаются при увеличении размеров ионов. Так, например, при $p=1\text{атм}$ у $NaCl$ температура плавления 801°C , а у $NaNNO_3$ – всего 311°C). Это, по-большинству, нелетучие, весьма твёрдые и хрупкие соединения. К ним относятся соединения типичных металлов и типичных неметаллов, а также соли неорганических кислородсодержащих и карбоновых кислот.

Типичные металлы и их сплавы в твердом состоянии имеют, как правило, металлическую кристаллическую решётку. При этом металлическая связь по своей энергоёмкости сходна с ковалентной и ионной – но обобществляет всё множество участвующих в ней электронов между всеми атомами кристалла. Этот тип взаимодействия может быть осуществлён потому, что атомы типичных металлов на внешнем энергетическом уровне имеют от одного до четырёх электронов, которые непрочны соединены с ядром. Вследствие тепловой энергии часть электронов покидают атомы и переходят в межатомное пространство. Но относительное количество таких электронов невелико и зависит от природы металла. В результате, вместо некоторых атомов в узлах кристаллической решётки металла находятся ионы – а между этими ионами и незаряженными атомами хаотически движутся «свободные» электроны, называемые «электронным газом». Наличие «электронного газа» и приводит к возникновению у металлов общих физико–химических

свойств – к которым относятся высокую электропроводность и теплопроводность, металлический блеск, а также ковкость и пластичность.

Кроме того, некоторые неметаллы (*такие, как углерод, кремний и др.*), в твердом состоянии имеют атомную кристаллическую решётку. В узлах такой решётки находятся атомы, которые образуют ковалентные неполярные связи с соседними атомами. Это приводит к тому, что такие вещества имеют высокие температуры плавления и кипения; а также весьма высокую прочность в направлении связи при хрупкости в других направлениях (*алмаз, кварцы*).

Помимо этого, даже в рамках одного типа кристаллической решетки вещества могут существовать в разных полиморфных формах – обладающих весьма разными свойствами (*как например, алмаз и графит, в случае углерода*). При этом, при каждом определенном сочетании значений температуры и давления термодинамически устойчивой является только одна из кристаллических модификаций вещества. Однако, ввиду медленности процесса перехода из одной кристаллической формы в другую, в одних и тех же условиях часто можно наблюдать несколько полиморфных модификаций одного и того же вещества. Причем, одну из них называют стабильной. А остальные (*способные со временем переходить в стабильную форму*) – метастабильными.

Возможность полиморфизма обусловлена большим разнообразием «разрешенных» (*термодинамически устойчивых*) форм кристаллов. Их изучает отдельная отрасль науки – кристаллография – которой ещё в 19 веке отмечена была возможность существования 32 видов внешней симметрии при 230 вариантах их сочетаний для создания внутренней структуры кристаллов.

Кроме того, для многих органических кристаллов отмечено наличие «запрещенных» видов симметрии (*«Там, где начинается жизнь, порядок кончается», – или, вернее, переходит на другой качественный уровень*).

Существует также изоморфизм – явление, обратное полиморфизму, состоящее в способности близких по химической природе веществ образовывать смешанные кристаллы или твёрдые растворы замещения. При этом, основными условиями изоморфизма являются близость радиусов соответствующих ионов и подобие типов химической связи в кристалле.

Помимо этого, реальные кристаллы отличаются от идеальных наличием разного рода дефектов вычитания (*вакансии в кристаллической*

решетке) и внедрения (попадание постороннего атома в междоузлие) – которые могут самостоятельно мигрировать по кристаллу в результате диффузии или под действием какого-либо внешнего силового поля (чем объясняется, в частности, то, что электропроводность ионных кристаллов и оксидов круто растет с температурой).

Отдельного рассмотрения требует аморфное (стеклообразное) состояние вещества. С одной стороны, такие вещества не текут и сохраняют свою форму. А с другой, они, как и жидкости, изотропны по своим свойствам. Плюс, вместо четкой температуры плавления имеют довольно протяженный интервал размягчения с плавным переходом свойств от твёрдого нетекучего состояния к типично жидкому текучему (что говорит о неэквивалентности связей в аморфном теле – которые постепенно разрушаются в ходе размягчения).

Образованию аморфного вещества при кристаллизации жидкостей способствует, как правило: увеличение скорости охлаждения, повышение вязкости жидкости, усложнение кристаллической структуры, понижение симметрии кристаллизующихся частиц, повышение энергии связей между частицами и т.п.

Многие металлические стекла обладают такими полезными свойствами, как одновременно, высокая прочность, твердость, пластичность, коррозионная стойкость, магнитная проницаемость и т.п. Но для их получения требуются очень большие скорости охлаждения расплавов (до 10^6 К/с) либо соответствующие легирующие добавки бора, углерода, кремния, фосфора.

Вещества в виде плазмы (ионизированного газа) полезно иметь, когда требуется высокая химическая активность, электропроводность, магнитная проводимость и т.п.

И даже в «нормальном» газообразном состоянии при $p > 50$ атм необходимо учитывать межмолекулярное взаимодействие. Для чего Ван-дер-Ваальс, например, вместо обычного уравнения состояния идеального газа

$pV = nRT$, предложил использовать выражение:

$$(p + a/V^2) \times (V - b) = nRT, \quad (2.8)$$

где $R = 8,31$ Дж/(моль·К) (универсальная газовая постоянная),

T – температура (в Кельвинах), n – количество вещества (в молях),
 V и p – общий объем (л) и давление (атм) в системе,
 $ab = (4/9) \pi^2 N_A E_{\text{дп}} r_0^6$, b – собственный объем молекул, составляющих газ,
 a/V^2 – «внутреннее давление», обусловленное межчастичным взаимодействием,
 $N_A = 6 \times 10^{23}$ (число Авогадро),
 $E_{\text{дп}}$ – энергия дисперсионного ван-дер-ваальсового взаимодействия
(см. выражение 2.4),
 r_0 – минимальное расстояние между молекулами (при $E_{\text{дп}}=0$).

Более адекватной при рассмотрении химических связей была бы, конечно, «теория молекулярных орбиталей» (которая рассматривает «внешние» электронные орбитали, как принадлежащие не отдельным атомам, а молекуле в целом – а кроме того, учитывает влияние на общую электронную конфигурацию молекулы также «внутренних» её электронов).

Однако, как и любая «интегральная» модель, последняя теория является весьма сложной для практического рассмотрения и в настоящее время позволяет получать более–менее «точные» данные только для простых молекул. Для более же сложных случаев по-прежнему приходится пользоваться «теорией валентных связей».

Задания для тестирования 2.01 ... 2.30

Изобразить структуру молекулы по «методу валентных связей»

Номер задания	молекула	Номер задания	молекула	Номер задания	молекула	Номер задания	молекула
2.01	BeCl₂	2.09	H₂S	2.17	BCl₃	2.25	C₂H₂
2.02	BCl₃	2.10	C₂H₂	2.18	CCl₄	2.26	AsH₃
2.03	CCl₄	2.11	AsH₃	2.19	NO₂	2.27	C₂H₄
2.04	NO₂	2.12	C₂H₄	2.20	HCN	2.28	C₂H₆
2.05	HCN	2.13	C₂H₆	2.21	SiH₄	2.29	CS₂
2.06	SiH₄	2.14	CS₂	2.22	NH₃	2.30	PH₃
2.07	NH₃	2.15	CH₄	2.23	Al₂O₃		
2.08	Al₂O₃	2.16	BeCl₂	2.24	H₂S		

3. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

Раствором называется конденсированная (*жидкая или твердая*) гомогенная (*однофазная*) система, состоящая из двух или большего числа компонентов, количественный состав которой можно произвольно менять в определённых пределах.

Фазой называется совокупность всех однородных (*по составу и свойствам*) частей системы, отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

В качестве примера однофазной системы можно привести чистую воду или раствор NaCl в воде. В то же время, система, состоящая из льда и воды (*или кристаллов и раствора NaCl*), является двухфазной – независимо от того, находится ли лед (*или кристаллы NaCl*) в ней в виде одного или множества кусков.

Двухфазной будет и система, состоящая, например, из смеси кристаллов соли и сахара. Оба вещества (*соль и сахар*) здесь находятся в одном агрегатном состоянии (*твёрдом*). Однако, в отличие от растворов, кристаллы соли и сахара имеют разные физические и химические свойства (*и могут быть разделены, в принципе, исключительно «механическим» способом; без использования химических методов*).

Компонентом системы можно считать любое химически однородное вещество, которое может быть выделено из системы (*в данном случае из раствора*) и находиться в таком виде без изменений длительное время. Таким образом, компонентами раствора являются растворитель и одно или несколько растворенных в нём веществ.

При этом, растворителем обычно считают тот компонент, которого в растворе количественно больше. Растворитель может быть жидким или твердым. Соответственно, жидкими или твердыми могут быть и растворы (*При этом, смеси различных газов, находящиеся при давлениях меньше 50 атм, когда отсутствует межмолекулярное взаимодействие, к растворам обычно не относят. В то время как, при давлениях больше 50 атм, когда межмолекулярное взаимодействие уже начинает играть достаточно существенную роль, можно говорить уже и о газовых растворах*). В то же время, растворяемые вещества перед растворением могут находиться в любом из агрегатных состояний.

Между растворителем и растворенным веществом имеют место сложные взаимодействия, характер которых зависит свойств как

растворителя, так и растворенного вещества. При этом, в растворе образуются ассоциаты из молекул растворителя и молекул растворенного вещества (или из продуктов их распада). Эти ассоциаты называют гидратами (если растворителем является вода) или, в общем случае, сольватами.

Для любого «идеального» раствора (между разными компонентами которого не происходит химических реакций и силы межмолекулярного взаимодействия между всеми частицами одинаковы) должен выполняться закон Рауля:

$$\Delta P / P_0 = N_2, \quad (3.1)$$

где P_0 – давление насыщенного пара чистого растворителя при температуре T ; N_2 – мольная доля растворенного вещества; $\Delta P = P_0 - P_1$; P_1 – давление насыщенного пара растворителя над раствором с концентрацией N_2 при температуре T (здесь индекс «1» относится к растворителю; индекс «2» – к растворенному веществу; а $N_1 = 1 - N_2$).

В то же время, образование любых реальных растворов всегда сопровождается тепловыми и прочими эффектами – такими как нагревание или охлаждение даже при смешивании двух жидкостей (и тем более, при растворении твёрдых веществ), уменьшение или увеличение объёма раствора относительно суммы объёмов двух смешиваемых жидкостей и т.д. Это приводит к отклонениям от закона Рауля (последний приближенно выполняется лишь для разбавленных растворов).

Отклонения от закона Рауля (положительные или отрицательные) вызваны тем, что имеют место сложные взаимодействия между молекулами растворителя и частицами (молекулами, ионами и т.д.) растворенного вещества. В случае положительного отклонения от закона Рауля $P_{1,э} > P_{1,т}$. В случае отрицательного отклонения от закона Рауля $P_{1,э} < P_{1,т}$.

Здесь $P_{1,э}$ и $P_{1,т}$ – соответственно, экспериментальные и теоретические значения давления насыщенного пара растворителя над раствором.

Закон Рауля имеет следствия, которые относятся к температурам начала кристаллизации и конденсации раствора:

$$\Delta T_K = T_{K,P} - T_{K,1} = E_K \cdot i \cdot m, \quad (3.2)$$

$$\Delta T_3 = T_{3,1} - T_{3,P} = K_3 \cdot i \cdot m, \quad (3.3)$$

где ΔT_K и ΔT_3 – соответственно повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по отношению к чистому растворителю; m – моляльность раствора; $T_{3,P}$ и $T_{K,P}$ – температуры начала замерзания (кристаллизации) и кипения раствора; K_3 и E_K – криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные (зависящие только от

природы растворителя); i – изотонический коэффициент Вант–Гоффа, определяемый по формуле:

$$i = 1 + \alpha \cdot (\nu - 1) , \quad (3.4)$$

где ν – количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы растворённого вещества; α – степень диссоциации растворённого вещества (*определяющая какая доля от общего числа молекул этого вещества распадается в растворе на ионы*).

Осмоз – самопроизвольный переход молекул растворителя через мембрану («полупроницаемую» перегородку). Такая мембрана пропускает молекулы растворителя (например, воды) и не пропускает молекулы и ионы растворённого вещества. Если такую мембрану установить между двумя растворами с различной концентрацией растворённого вещества, то через неё происходит переход молекул растворителя из одного раствора в другой. При этом уровень раствора, в котором концентрация была больше, повысится, а уровень другого раствора понизится. Это связано с тем, что скорость перехода молекул растворителя из раствора с меньшей концентрацией выше. Разность уровней между водным раствором какого-либо вещества и чистой водой характеризует осмотическое давление. Уравнение Вант–Гоффа показывает связь между осмотическим давлением ($P_{осм}$), молярной концентрацией растворённого вещества (C_M) и температурой (T):

$$P_{осм} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T , \quad (3.5)$$

где $R = 8,31$ Дж/(моль·К).

Задания для тестирования 3.01 ... 3.30

Вычислить по закону Рауля давление насыщенного пара растворителя над раствором указанной концентрации (*см. таблицу*). Сравнить с экспериментальными данными, приведёнными в той же таблице. Рассчитать активность и коэффициент активности растворителя.

Номер задания	Состав раствора	$T, ^\circ\text{C}$	$P_0, \text{кПа}$	$m, \text{моль/кг H}_2\text{O}$	$P_{1,э}, \text{кПа}$
3.01	NaI – H ₂ O	25	3,1672	0,500	3,1179
3.02	Co(NH ₂) ₂ – H ₂ O	25	3,1672	1,600	3,0818
3.03	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	0	0,6104	1,651	0,5893
3.04	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	10	1,2276	0,899	1,2052

3.05	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	40	7,3742	0,700	7,2506
3.06	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	50	12,333	0,402	12,252
3.07	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	60	19,915	0,852	19,701
3.08	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	70	31,152	0,800	30,752
3.09	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	80	47,335	0,600	47,042
3.10	$NH_4Cl - H_2O$	25	3,1672	0,500	3,1146
3.11	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	80	47,335	0,400	47,128
3.12	$NaI - H_2O$	25	3,1672	0,600	3,1086
3.13	$NH_4Cl - H_2O$	25	3,1672	0,400	3,1245
3.14	$NaI - H_2O$	25	3,1672	1,100	3,0566
3.15	$CO(NH_2)_2 - H_2O$	25	3,1672	2,00	3,0619
3.16	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	0	0,6104	2,751	0,5723
3.17	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	10	1,2276	1,100	1,1996
3.18	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	40	7,3742	1,800	7,1198
3.19	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	50	12,333	0,850	12,160
3.20	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	60	19,915	1,573	19,528
3.21	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	70	31,152	1,101	30,619
3.22	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	80	47,335	1,100	46,747
3.23	$NH_4Cl - H_2O$	25	3,1672	0,900	3,0755
3.24	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	80	47,335	1,100	46,667
3.25	$NaI - H_2O$	25	3,1672	0,900	3,0790
3.26	$NH_4Cl - H_2O$	25	3,1672	0,800	3,0852
3.27	$NaI - H_2O$	25	3,1672	0,500	3,1179
3.28	$CO(NH_2)_2 - H_2O$	25	3,1672	1,600	3,0818
3.29	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	0	0,6104	1,651	0,5893
3.30	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	10	1,2276	0,899	1,2052

Здесь P_0 – давление насыщенного пара чистого растворителя;

m – молярная концентрация растворённого вещества;

$P_{1,э}$ – экспериментально полученное значение давления насыщенного пара растворителя над раствором заданной концентрации.

Порядок выполнения задания. Вычисляем мольную долю растворителя:

$N_1 = 1 - m / (m + m_B)$, где m_B – число молей воды, содержащихся в 1 кг воды.

Затем, вычисляем теоретическое давление насыщенного пара растворителя над раствором заданной концентрации: $P_{1,Т} = N_1 P_0$. Далее, находим

коэффициент активности (γ) и активность (a) растворителя:

$$\gamma = P_{1,э} / P_{1,Т}, \quad a = \gamma N_1.$$

4. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Кроме «истинных» (или иначе, «молекулярных») растворов (в которых размеры частиц как растворителя, так и растворенного вещества обычно не превышают 10^{-9} м), достаточно распространены также коллоидные растворы. Они являются разновидностью гетерогенных систем, в которых одна или несколько дисперсных фаз содержатся в виде частиц размером от 10^{-7} до 10^{-9} м (дисперсионной средой при этом обычно считается та из фаз, которой количественно больше).

В зависимости от вида дисперсионной среды и дисперсных фаз такие системы называются: эмульсиями (жидкость в жидкости – например, молоко), суспензиями (или «золями» – твердые частицы в жидкости), пенами (газы в жидкости), аэрозолями (жидкость или твердые частицы в газе – туман, дым, пыль и т.д.), гелями (или «твердыми эмульсиями» – жидкость в твердом; например, «сливочное масло» или желе) и т.д.

Подробно свойства коллоидных растворов рассматриваются коллоидной химией [6,8,9,22]. Здесь же мы кратко отметим лишь некоторые из них.

Так, аэрозоли, суспензии, эмульсии, в которых размер частиц дисперсионной фазы составляет более 10^{-6} м (называемые *взвешьями*), как правило, не устойчивы (со временем фазы разделяются). При этом, различают два вида неустойчивости коллоидных систем: седиментационную и агрегационную.

Седиментацией называется процесс постепенного осаждения частиц более конденсированных дисперсных фаз (обладающих большей плотностью, или иначе, удельной массой, по сравнению с дисперсионной средой) под действием гравитационных сил – который происходит тем медленнее, чем меньше размер частиц дисперсной фазы; а также больше вязкость и температура дисперсионной среды и силы поверхностного взаимодействия между ней и частицами дисперсной фазы.

Под агрегацией же подразумевают процесс объединения частиц дисперсных фаз непосредственно в толще дисперсионной среды, сопровождающийся увеличением размера частиц дисперсной фазы, а также уменьшением их удельной поверхности ($\sigma_y = 6/d$, где d – средний диаметр частиц) и поверхностного натяжения (которое может быть определено как величина удельной работы образования межфазовой поверхности):

$\sigma = \Delta G_s / \Delta S$, где ΔG_s – изменение энергии Гиббса при образовании межфазовой поверхности в изобарно–изотермических условиях, ΔS – изменение площади межфазовой поверхности).

В концентрированных дисперсных системах имеет место взаимодействие между частицами дисперсной фазы, обеспечивающее дополнительную структурированность таких систем и наличие у них способности самопроизвольно восстанавливать свою структуру после прекращения механического воздействия на данные системы (*тиксотропия*).

Если с увеличением концентрации определенного компонента дисперсной системы её поверхностное натяжение снижается (*т.е.* $\delta\sigma/\delta C_i < 0$), то вещество, приводящее к такому эффекту, называется поверхностно-активным (ПАВ). При этом, чаще всего ПАВ составляют так называемые *дифильные* молекулы. Одна (*или несколько*) *лиофильных* (*гидрофобных*) частей (*групп*) которых хорошо взаимодействует с неполярными жидкостями (*углеводы, липиды и т.п.*) и плохо с полярными (H_2O , HCl и *т.п.*).

А другая (*или несколько*) *лиофобных* (*гидрофильных*) частей (*групп*) – наоборот, хорошо взаимодействует с полярными жидкостями и плохо с неполярными.

Вещества, действующие противоположным образом (*т.е. увеличивающие поверхностное натяжение дисперсных систем*) называются отрицательно поверхностно-активными (ОПАВ) или *инактивными*. Эта группа объединяет практически все неорганические соли, кислоты и щелочи (*Ионы, входящие в состав этих соединений, как правило, сильно гидратированы. Они усиливают межмолекулярное взаимодействие и как бы пытаются утащить молекулы с поверхности вглубь объема фазы*).

Также было обнаружено, что на поверхности многих коллоидных частиц, вследствие образования двойного электрического слоя (ДЭС, *структура которого более подробно рассмотрена на рис.1.3.3. из 1.3 раздела 3-й части данного пособия*), имеется электрический заряд, дополнительно стабилизирующий такие частицы в содержащих их в дисперсных системах. При этом, в настоящее время, выделяют три основных возможных механизма образования такого слоя.

(1) Так например, ДЭС на поверхности коллоидной частицы может быть образован в результате поверхностной ионизации. А последняя, в свою очередь, может быть вызвана термоэлектронной эмиссией (*в результате которой, в частности, поверхность металла, находящегося в твердой фазе, приобретает положительный электрический заряд, компенсируемый свободными электронами, перешедшими из металла в газовую фазу вследствие теплового движения*), сильной гидратацией (*вследствие которой, в частности, на поверхности твердых частиц AgI в*

воде образуется избыток Г ионов, компенсируемый Ag^+ противоионами, перешедшими в жидкую фазу) и другими причинами.

(2) Также поверхностный ДЭС может быть образован вследствие процессов адсорбции (например, хлорида натрия, переходящего из жидкой водной фазы на поверхность какого-либо металла, находящегося в твердом состоянии), механизм которых будет рассмотрен здесь чуть ниже.

(3) И наконец, если межфазная поверхность образована веществами, не способными обмениваться электрическими зарядами, то ДЭС на ней может быть образован благодаря упорядоченному ориентированию полярных молекул сопряженных фаз.

Взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями различных тел или частиц конденсированных фаз, приводящее к их «слипанию» («склеиванию») называется адгезией. А взаимопритяжение молекул и атомов внутри объема отдельной фазы – когезией.

5. АДСОРБЦИЯ

Кроме того, к явлениям, происходящим вследствие стремления дисперсных систем (*коллоидных растворов*) к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения относится такой важный с научной и практической точки зрения вид процессов, как адсорбция. Под которой подразумевается самопроизвольный процесс перераспределения компонентов дисперсной системы между поверхностным слоем и объемом менее конденсированной фазы (*происходящий потому, что поскольку образование новой поверхности всегда связано с изменением энергии системы, то различна и энергия одних и тех же частиц в объеме фазы и на её поверхности*).

При этом, не следует путать адсорбцию и абсорбцию (*под которой подразумевается процесс проникновения частиц из одной фазы вглубь другой через поверхность их раздела*).

Процесс, обратный адсорбции (*т.е. приводящий к уходу частиц с поверхности раздела фаз вглубь оных*) называют десорбцией.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция называют адсорбентом или просто сорбентом.

Вещество, которое перераспределяется между объемом фазы и её поверхностью, называется адсорбатом или сорбатом.

А сам процесс адсорбции принято подразделять на физическую адсорбцию, хемосорбцию и ионный обмен.

При этом, физическая адсорбция обусловлена образованием энергетически сравнительно слабых ван-дер-ваальсовых сил межмолекулярного взаимодействия, не сопровождается изменением состава

адсорбируемых частиц, и адсорбированные таким образом частицы могут быть сравнительно легко удалены с поверхности сорбента.

Химическая адсорбция (*хемосорбция*) обусловлена образованием энергетически значительно более сильных водородных и ковалентных химических связей – и потому, значительно менее обратима.

Ионный обмен обуславливается переходом ионов определенного вида с поверхности раздела фаз в объем одной из взаимодействующих фаз и замещением их на поверхности раздела иными ионами, поступающими туда из объема той же фазы.

Зависимость этих процессов от C (*молярной концентрации сорбата в объеме фазы, близком к поверхности сорбента, но не связанном с последним*) в дифференциальном виде может быть описана уравнением:

$$\Gamma = -C / [RT \times (\delta\sigma/\delta C)], \quad (5.1)$$

где Γ – гиббсовская (*абсолютная*) адсорбция (*моль/см²*), определяющая количество сорбата, связанного с сорбентом, на единице площади поверхности последнего (s).

Интегральный вид уравнения (5.1) при постоянной температуре называется изотермой адсорбции.

В простейшем случае образования мономолекулярного слоя сорбата на поверхности сорбента, которую в 1-м приближении можно считать бесконечно протяженной по отношению к сорбату; и при которой сорбция любой из молекул сорбента не оказывает влияния на сорбцию его последующих молекул; а также нет других сорбентов или посторонних веществ, оказывающих влияние на процесс сорбции, эта изотерма имеет вид уравнения Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_n \cdot K \cdot C / (1 + K \cdot C), \quad (5.2)$$

где Γ_n – предельная (*максимальная*) адсорбция, K – константа равновесия адсорбционного процесса (*которая может быть выражена, в частности, через отношение констант скоростей адсорбции и десорбции, как описано в разделах 8.1 и 9 данного пособия*).

Для случая образования на «бесконечно протяженной» поверхности сорбента нескольких мономолекулярных слоев сорбата, без учета взаимовлияния молекул сорбата на сорбцию друг друга, изотерма адсорбции может быть выражена уравнением Брунауэра:

$$\Theta = (K \cdot C^*) / [(1 + C^*) \times (1 + K \cdot C^* - C^*)],$$

где Θ – степень заполнения поверхность сорбента сорбатом,
 $C^* = C / C_{\Pi}$ – насыщающая концентрация сорбата над поверхностью сорбента (*при которой $\Gamma = \Gamma_{\Pi}$*).

Для других случаев изотерма адсорбции может быть выражена уравнениями Хюттинга $\Theta = (K \cdot C^*) \times (1 + C^*) / [(1 + K \cdot C^*)]$,

Арановича $\Theta = (K \cdot C^*) / [(1 + C^*) \times (1 - C^*)^{1/2}]$,

Фрейндлиха $\Gamma = K \cdot C^{1/n}$ (где n – эмпирическая константа)

либо иными способами.

При этом, динамика адсорбции в простейшем случае (*который может наблюдаться, в частности, в ряде случаев адсорбции ионов металлов из жидкой фазы твердым сорбентом – что является, как уже говорилось, одной из возможных причин образования ДЭС*) может быть выражена как:

$$\Gamma = \Gamma_{\Pi} \times (1 - e^{-K\tau}),$$

$$\text{или как } \Gamma = (\tau \cdot \Gamma_{\Pi}) / [\tau + 1 / (K \cdot \Gamma_{\Pi})],$$

или в виде кинетических кривых иного вида (*более подробно рассматриваемых для разного рода химических реакций в разделе 9 данного пособия*).

Подобным же образом может быть описан, в частности, и процесс взаимодействия (*комплексобразования*) в коллоидных растворах множества низкомолекулярных молекул–лигандов (*сорбат*) с одной высокомолекулярной молекулой–субстратом (*сорбент – такой например, как белки, ДНК, другие полимеры*). Так например, с учетом конечного размера поверхности сорбента (*из-за чего при достаточно больших Θ начинают наблюдаться так называемые «статистические» эффекты*) и взаимовлияния молекул лиганда одного вида на сорбцию друг друга (*но в отсутствие иных веществ, мешающих либо способствующих процессу адсорбции, либо способных сорбироваться на том же субстрате самостоятельно*), изотерма «адсорбции» в таких системах по модели Мак Хи – ван Хиппеля может быть рассчитана следующим образом:

$$\frac{r}{m} = K \cdot L \cdot \left(\frac{(2w-1) \cdot L + r - R}{(2w-1) \cdot (L+r)} \right)^{q-1} \left(\frac{L-r+R}{L} \right)^2,$$

$$\text{где } R = [(L-r)^2 - (2w-1) \cdot L \cdot (L-2r)]^{1/2}$$

$L = 1 - r/q$, r – отношение молярной концентрации лиганда, связанного с субстратом, к общей молярной концентрации субстрата в растворе;

m – молярная концентрация в растворе лиганда, несвязанного с субстратом;
 q – константа, пропорциональная доле поверхности субстрата, которая при сорбции на ней одной молекулы лиганда становится недоступной для других молекул лиганда; w – параметр кооперативности (*при $w > 1$ сорбция на субстрате одной молекулы лиганда облегчает присоединение другой; при $w < 1$ наблюдается антагонизм при связывании разных молекул лиганда с одной молекулой субстрата; при $w = 1$ взаимодействие между разными молекулами лиганда, сорбируемыми одной молекулой субстрата, отсутствует*).

6. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ РАСЧЕТЫ

Концентрацию раствора можно выразить различными способами. Чаще всего используются следующие: процентная массовая, молярная, нормальная, моляльная концентрация, мольная или массовая доля, титр раствора. Приведем определения.

Процентная массовая концентрация показывает количество граммов вещества, содержащееся в 100 г раствора. Обозначается C . Часто используют упрощенные названия: процентная концентрация, процентное содержание.

Массовая доля показывает, какую часть (*долю*) составляет масса растворенного вещества от общей массы раствора. Обозначается $X = C/100$.

Молярная концентрация (молярность) показывает количество молей вещества, содержащееся в одном литре раствора. Обозначается C_m или M .

Нормальная концентрация (нормальность) показывает количество моль-эквивалентов вещества (*грамм-эквивалентов, молярных масс-эквивалентов*), содержащееся в одном литре раствора. Обозначается C_n или N .

Моляльная концентрация (моляльность) показывает количество молей вещества, содержащееся в одном килограмме растворителя. Обозначается C_m или m .

Мольная доля показывает, какую часть (*долю*) составляет число молей растворенного вещества от общего числа молей, содержащихся в растворе. Обозначается N .

Титр раствора показывает количество граммов вещества, содержащееся в 1 мл раствора. Обозначается T .

1 моль любого вещества всегда содержит $N_A=6 \times 10^{23}$ (число Авогадро) его молекул. Вследствие чего вес 1 моля в граммах численно равен массе одной молекулы рассматриваемого вещества, выраженной в относительных единицах (определяемой по ПСМ – как сумма относительных масс атомов всех химических элементов, входящих в состав рассматриваемой молекулы).

А 1 моль–эквивалент любого вещества всегда содержит $N_A=6 \times 10^{23}$ свободных элементарных зарядов одного знака.

Поэтому, например, молярность и нормальность у соляной кислоты (диссоциирующей как: $HCl = H^+ + Cl^-$) совпадают по величине.

А у серной кислоты (диссоциирующей как: $H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$) нормальность в 2 раза больше молярности.

Выбор способа выражения концентрации определяется конкретной задачей, которую требуется решить.

При приготовлении растворов для технологических целей обычно исходят из массовой процентной концентрации.

При вычислении давления пара над раствором используют мольные доли, при вычислении осмотического давления – молярную концентрацию, при вычислении температуры кипения и температуры замерзания растворов – моляльную концентрацию. Это объясняется тем, что отмеченные характеристики растворов связаны с соответствующими способами выражения концентрации сравнительно простыми формами зависимости.

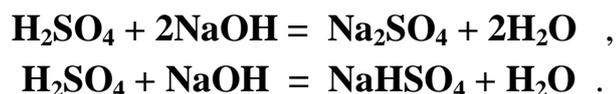
При стехиометрических расчетах реакций с участием растворов удобнее использовать нормальную концентрацию. В химической реакции участвуют одинаковые количества эквивалентов реагирующих веществ. В соответствии с приведенным выше определением нормальной концентрации число эквивалентов реагирующего вещества равно произведению объема раствора на нормальную концентрацию этого вещества. Поэтому можно записать:

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2 , \quad (6.1)$$

где V_1 и V_2 – объемы растворов с концентрациями N_1 и N_2 , соответственно.

С помощью уравнения (4.1) можно вычислить концентрацию вещества в растворе известного объема, который требуется для реакции с определенным количеством грамм–эквивалентов другого вещества. Таким образом определяется концентрация в методе объёмного титрования. Нормальная концентрация веществ указывается на химической посуде, в которой хранятся растворы, использующиеся при объёмном титровании (например: 0,1 Н – децинормальный раствор).

Довольно часто вместо нормальной концентрации на химической посуде указывают молярную концентрацию (2 М – *двухмолярный раствор*, 0,01 М – *сантимольный раствор*). Так поступают в тех случаях, когда раствор какого-либо соединения характеризуется различной нормальностью для разных реакций. Примером может служить использование 1 М раствора серной кислоты в следующих реакциях:



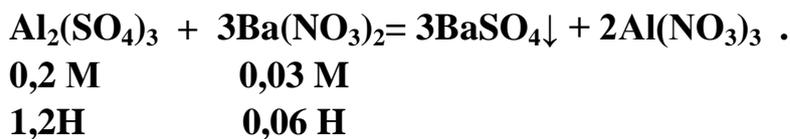
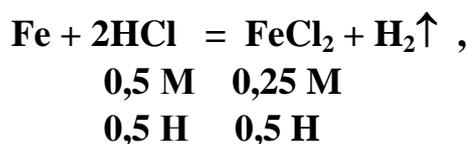
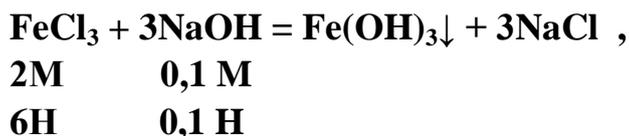
В первом случае раствор H_2SO_4 следует рассматривать как двунормальный, а во втором – как однонормальный.

Перевод молярной концентрации соединения в нормальную и наоборот осуществляется весьма просто, если при этом подразумевается конкретная реакция:

$$\mathbf{N = nM} \quad , \quad (6.2)$$

где **n** – число грамм-эквивалентов в одном моле.

Приведем ещё примеры с указанием молярной и нормальной концентраций соединений:



Несколько сложнее выполнять пересчеты между другими способами выражения концентрации. В тех случаях, когда такие расчеты вызывают затруднения, можно рекомендовать следующую последовательность действий:

- 1) Представление данных в виде масс или количеств молей растворенного вещества и растворителя (*если количество раствора не указывается – то принимается 1 л раствора или 1 кг растворителя*).
- 2) Расчет концентраций в точном соответствии с определениями (*последние приведены ранее*).

Пусть, например, требуется вычислить молярную концентрацию трехмолярного раствора серной кислоты (*плотность 1,2 г/см³*).

Будем считать, что имеется 1 л раствора.

В нем по условию содержится 3 г-моля серной кислоты – что составляет $3 \cdot 98 = 294$ г.

Масса раствора: $1,2 \cdot 1000 = 1200$ г,

масса растворителя: $1200 - 294 = 906$ г.

В соответствии с формулировкой молярной концентрации, количества молей растворенного вещества следует разделить на число кг растворителя ($3 : 0,906 = 3,31$ моль / кг растворителя).

Упражнения

4.1. Для электрохимической обработки деталей используется 25%-ный раствор нитрата натрия. Какое количество нитрата натрия следует взять для приготовления 300 кг раствора?

Решение. В соответствии с определением, массовая процентная концентрация (C) показывает сколько процентов составляет масса растворенного вещества (g_2) от массы раствора ($G = g_2 + g_1$, где g_1 – масса растворителя), т.е.

$$C = (g_2 / G) \cdot 100 \quad , \quad (6.3)$$

$$g_2 = \frac{C \cdot G}{100} = \frac{25 \cdot 300}{100} = 75 \text{ кг} \quad .$$

4.2. В щелочных аккумуляторах используется 20 % раствор гидроксида калия. Какое количество КОН нужно взять для приготовления 1,5 м³ 20 % раствора ($\rho = 1175$ кг/м³) ?

Решение. В соответствии с определением массовой процентной концентрации и уравнением (4.3): $g_2 = C \cdot G / 100$

Масса раствора $G = V\rho$ (где V – объем раствора, ρ – его плотность).

$$g_2 = \frac{C \cdot V \cdot \rho}{100} = \frac{20 \cdot 1,5 \cdot 1175}{100} = 352 \text{ кг} \quad . \quad (6.4)$$

4.3. Вычислить молярность и нормальность 49%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1390 \text{ кг/м}^3$).

Решение. В соответствии с определением, молярная концентрация показывает число молей вещества (n_2), содержащегося в 1 л раствора, т.е.

$$M = n_2 / V . \quad (6.5)$$

Для того, чтобы определить n_2 , необходимо вычислить массу растворенного вещества g_2 . Это может быть сделано с использованием уравнения (6.4),

$$n_2 = \frac{g_2}{\mu} = \frac{C \cdot V \cdot \rho}{100 \cdot \mu} , \quad (6.6)$$

где μ – молярная масса. После чего, из уравнений (4.5) и (4.6) получаем

$$M = \frac{C \cdot V \cdot \rho}{100 \cdot \mu \cdot V} = \frac{C \cdot \rho}{100 \cdot \mu} , \quad (6.7)$$

$$M = (49 \cdot 1390) / (100 \cdot 98) = 6,95 \text{ моль/л.}$$

1 моль H_2SO_4 содержит 2 г-эquiv, поэтому $N = 2 M = 2 \cdot 6,95 = 13,9$ г-эquiv/л.

4.4. Вычислить процентное содержание H_2SO_4 в 10 N растворе ($\rho = 1290 \text{ кг/м}^3$).

Решение. Соотношение между процентной и молярной концентрациями определяется выражением (4.6). 1 моль H_2SO_4 содержит 2 г-эquiv (т.е. $N = 2 M$),

поэтому $N = \frac{2 \cdot C \cdot \rho}{100 \cdot \mu}$, откуда $C = \frac{100 \cdot N \cdot \mu}{2 \cdot \rho} = \frac{100 \cdot 10 \cdot 98}{2 \cdot 1290} = 38\%$.

4.5. Какой объем 2 N раствора соляной кислоты можно нейтрализовать прибавлением 400 см³ 0,5 N раствора гидроксида натрия?

Решение.
$$V_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}}{N_{\text{HCl}}} = \frac{400 \cdot 0,5}{2} = 100 \text{ см}^3 .$$

4.6. На нейтрализацию раствора, содержащего 0,25 г H_2SO_4 потребовалось 50 мл раствора гидроксида натрия. Определить нормальность и титр раствора гидроксида натрия.

Решение. В соответствии с определением, нормальная концентрация показывает число грамм-эквивалентов вещества, содержащегося в 1 л раствора,

т.е.
$$N = \frac{\text{число грамм-эквивалентов растворенного вещества}}{\text{число литров раствора}}$$

Число грамм-эквивалентов реагирующих веществ
(в данном случае NaOH и H₂SO₄) одинаково.

Это число можно определить из данных по H₂SO₄: 0,25/49 = 0,0051 г-эquiv;
искомое значение нормальности N = 0,0051 / 0,050 ≈ 0,102 г-эquiv/л.

В соответствии с определением, титр раствора:

$$T = \frac{\text{число граммов растворенного вещества}}{\text{число кубических сантиметров раствора}} = \frac{0,102 \cdot 40}{1000} = 0,00408 \text{ г/см}^3$$

4.7. Сколько миллилитров 22 процентного раствора HCl, плотность которого 1,18 г/см³, требуется для приготовления 1 л 0,2N раствора?

Решение. $N = n_{\text{Э}} / V$. 22 % раствор HCl имеет массу $V_c \cdot \rho$ (г) и содержит растворенное вещество в количестве $\frac{V_c \cdot \rho \cdot C}{100}$ (г),

что составляет $n_{\text{Э}} = \frac{V_c \cdot \rho \cdot C}{100 \cdot \text{Э}}$ грамм-эквивалентов

(V_c – объем 22%-ного раствора, мл; ρ – плотность, г/мл;

C – процентное содержание растворенного вещества,

Э – масса грамм-эквивалента).

$$N = \frac{V_c \cdot \rho \cdot C}{100 \cdot \text{Э} \cdot V} \Rightarrow V_c = \frac{100 \cdot \text{Э} \cdot V \cdot N}{C \cdot \rho} = \frac{100 \cdot 36,5 \cdot 1 \cdot 0,2}{22 \cdot 1,18} = 28,1 \text{ см}^3.$$

Задачи для самостоятельной работы

4.8. Определить процентную концентрацию раствора, полученного при растворении 20 г NaCl в 200 г воды. **Ответ:** 9,1 %.

4.9. Чему равны молярная и нормальная концентрации кислот, имеющих одинаковую плотность 1,14 г/см³ :

(а) серной (19,61%); (б) соляной (27,66%); (в) азотной (23,31%).

Ответ: (а) 2,33 М, 4,66 Н; (б) 8,75 М, 8,75 Н; (в) 4,34 М, 4,34 Н.

4.10. Определить процентную концентрацию и молярность 1,9 Н раствора H₃PO₄ ($\rho = 1,031 \text{ г/см}^3$). **Ответ:** 6,02 %, 0,63 М.

4.11. Сколько граммов гидроксида натрия потребуется для приготовления 500 мл 0,2 Н раствора?

Ответ: 4 г.

4.12. В кислотных аккумуляторах используется 37 % серная кислота ($\rho = 1,277 \text{ г/см}^3$). Определить молярность и нормальность этого раствора.

Ответ: 4,82 М, 9,64 Н.

4.13. В реакции между NaCl и AgNO₃ на 25 мл раствора NaCl израсходовано 17,6 см³ 0,1028 Н раствора AgNO₃. Вычислить нормальность раствора NaCl.

Ответ: 0,0724 Н.

4.14. Для нейтрализации 200 см³ раствора кислоты потребовалось 2,8 г KOH. Какова нормальность раствора кислоты? **Ответ:** 0,25 Н.

4.15. Сколько миллилитров 2Н раствора азотной кислоты можно приготовить из 10 см³ 75 % кислоты ($\rho = 1,43 \text{ г/см}^3$)? **Ответ:** 85 см³.

Задания для тестирования 6.01 ... 6.30

При температуре 20⁰С вещества *A* в растворе содержится *S* г на 100 г воды (см. таблицу). Определить в этом растворе массовую и мольную доли, молярную, нормальную и моляльную концентрации вещества *A*, а также титр раствора (плотность раствора ρ , г/см³).

Номер задания	<i>A</i>	<i>S</i>	ρ	Номер задания	<i>A</i>	<i>S</i>	ρ
6.01	AgNO ₃	227,9	1,96	6.16	Mg(NO ₃) ₂	70,1	1,25
6.02	AlCl ₃	45,9	1,20	6.17	MgSO ₄	40,0	1,30
6.03	BaBr ₂	104,0	1,55	6.18	Mn(NO ₃) ₂	142,0	1,61
6.04	Ca(NO ₃) ₂	129,3	1,50	6.19	NH ₄ Cl	37,2	1,07
6.05	CdCl ₂	113,4	1,60	6.20	(NH ₄) ₂ SO ₄	75,4	1,30
6.06	Co(NO ₃) ₂	100,0	1,40	6.21	Na ₂ CO ₃	21,5	1,19
6.07	Cu(NO ₃) ₂	100,0	1,35	6.22	NaH ₂ PO ₄	85,4	1,21
6.08	Fe(NO ₃) ₂	82,5	1,30	6.23	NaI	9,0	1,08
6.09	FeSO ₄	26,5	1,21	6.24	Na ₂ SO ₄	19,4	1,15
6.10	K ₂ CrO ₄	12,0	1,08	6.25	Na ₂ WO ₄	72,95	1,50
6.11	KNO ₃	31,9	1,16	6.26	Ni(NO ₃) ₂	96,3	1,40
6.12	KOH	112,0	1,54	6.27	Pb(NO ₃) ₂	56,5	1,40
6.13	K ₂ S ₂ O ₃	155,4	1,35	6.28	Sr(NO ₃) ₂	70,5	1,42
6.14	LiCl	78,5	1,27	6.29	ZnCl ₂	367,5	1,96
6.15	LiBr	177,0	1,55	6.30	ZnI ₂	436,3	1,60

7. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

7.1. Тепловые эффекты химических реакций

Термохимия является разделом химической термодинамики, в котором рассматриваются тепловые эффекты химических реакций.

Общее количество энергии, которое выделяется или поглощается при проведении химической реакции, называют тепловым эффектом этой реакции (Q).

Внутренняя энергия системы (U) представляет собой сумму всех видов энергии этой системы, за вычетом кинетической энергии движения рассматриваемой системы, как целого, а также потенциальной энергии, связанной с положением системы в пространстве.

Энтальпия системы (H) определяется как: $H = U + P \cdot V$, (7.1) где P – общее давление в системе; V – объем, занимаемый системой.

Абсолютное значение, как внутренней энергии системы, так и её энтальпии определено быть не может (*можно оперировать конкретными численными величинами только изменения U и H при переходе системы из одного состояния в другое*).

Кроме того, U и H являются функциями состояния системы – т.е. их величина зависит только от параметров состояния системы (*объем, давление, температура, состав*) и не зависит от того, как система оказалась в данном состоянии (*в то время как для функций процесса важен путь, каким система перешла от одного своего состояния к другому*).

Также функцией состояния системы является и тепловой эффект реакции, который связан с изменением энтальпии и внутренней энергии системы, происходящим в результате протекания рассматриваемой реакции, следующим образом: $Q_P = \Delta H$ (*при $P, T = const$*), $Q_V = \Delta U$ (*при $V, T = const$*).

При написании термохимических уравнений реакций нужно обязательно указывать агрегатное состояние и модификацию реагентов (*так как при разных состояниях вещества в нём разное количество межмолекулярных связей – а это, в свою очередь, влияет на величину внутренней энергии*), а также тепловой эффект реакции (*как правило, в виде ΔH*), относящийся к тому числу молей реагентов, которые указаны в уравнении реакции (*причем, допускаются и дробные коэффициенты*).

Тепловой эффект реакции (также как внутреннюю энергию и энтальпию системы) выражают в Джоулях (Дж). При обозначении знака теплового эффекта используется так называемая термодинамическая система знаков (то есть тепловой эффект экзотермической реакции указывают со знаком минус, а эндотермической – со знаком плюс). А общая величина теплового эффекта, указываемая в термохимическом уравнении, показывает сколько энергии выделится (экзотермическая реакция) или поглотится (эндотермическая реакция) при протекании данной реакции до конца, если продуктов реакции в системе изначально не было, а исходные вещества были взяты в количестве молей, соответствующем их стехиометрическим коэффициентам в рассматриваемом уравнении.

Так например, по уравнению реакции:



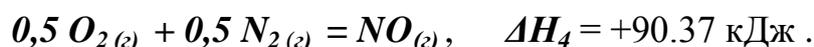
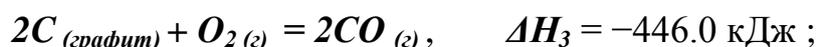
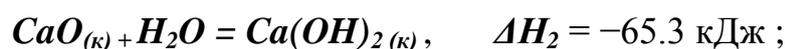
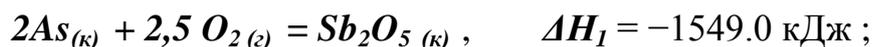
можно сказать, что 157 кДж энергии выделится, если полностью прореагируют 1 моль кристаллической меди и 0.5 молей газообразного кислорода с образованием 1 моля кристаллического оксида меди (II).

Тепловой эффект реакции может быть вычислен по энтальпиям образования исходных веществ и продуктов реакции по следующему уравнению:

$$\Delta H = \sum n_i \Delta H_{f,i} \text{ продукты} - \sum n_i \Delta H_{f,i} \text{ исходные реагенты}, \quad (7.2)$$

где n_i – число молей (стехиометрический коэффициент) i -го реагента, $\Delta H_{f,i}$ – энтальпия образования i -го реагента, под которой понимают тепловой эффект такой реакции, в процессе которой один моль данного вещества образуется из простых веществ (т.е. содержащих атомы только одного химического элемента).

Рассмотрим примеры:



Здесь лишь для 1-го и 4-го уравнений тепловой эффект реакции является одновременно энтальпией образования соответственно $\text{As}_2\text{O}_5(к)$ и $\text{NO}_{(г)}$

(т.е. $\Delta H_1 = \Delta H_{f, As_2O_5 (к)}$ и $\Delta H_4 = \Delta H_{f, NO(г)}$).

Во 2-й реакции исходные вещества не являются простыми.

А в 3-й реакции образуется не один, а два моля **CO**.

Пример: Используя значения $\Delta H_{f, 298, i}^{\circ}$, вычислить стандартный тепловой эффект ΔH_{298}° реакции: $Al_2O_3 (к) + 3SO_3 (г) = Al_2(SO_4)_3 (к)$
 $\Delta H_{f, 298, i}^{\circ}$ (кДж/моль): -1675 -395 -3434

Решение: $\Delta H_{298}^{\circ} = -3434 - [-1675 + 3(-395)] = -573$ кДж .

Термохимическое уравнение реакции:

$Al_2O_3 (к) + 3SO_3 (г) = Al_2(SO_4)_3 (к)$, $\Delta H_{298}^{\circ} = -573$ кДж .

Реакция экзотермическая (т.е. идет с выделением тепла).

Кроме того, тепловой эффект реакции зависит от температуры и давления в системе. Поэтому, в термохимических уравнениях и справочной литературе принято указывать тепловые эффекты (*и в том числе энтальпии образования*) веществ при «нормальных» условиях ($T = 298$ К, $p = 1$ атм). Такие тепловые эффекты называют стандартными и обозначают ΔH_{298}° ($\Delta H_{f, 298}^{\circ}$).

7.2. Определение направления протекания химической реакции

Другой важной задачей, которую решает химическая термодинамика, является определение направления протекания химической реакции.

С этой целью, применительно к разным условиям протекания реакции, используются различные функции состояния системы.

Одна из наиболее применимых таких функций, называемая энергией Гиббса системы (G), связана с другими термодинамическими функциями и параметрами состояния системы соотношениями:

$$G = H - T \cdot S = U + P \cdot V - T \cdot S \quad , \quad (7.3)$$

где S – энтропия системы, которая, как и температура, является мерой хаотического теплового движения всех макрочастиц (*атомов, ионов, молекул и надмолекулярных образований*), составляющих рассматриваемую систему (*или иначе, мерой термодинамической неупорядоченности системы*).

При этом, также как для энтальпии и внутренней энергии, абсолютное значение энергии Гиббса системы определено быть не может (*а лишь только её изменение при переходе системы из одного состояния в другое*)

– в то время как, при $T = 0$ К абсолютное значение энтропии системы однозначно равно нулю.

Причем, для коллоидных систем (см. раздел 4 данного пособия)

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S + P \cdot \Delta V + \sigma \cdot \Delta s + \Delta \varphi \cdot \Delta q, \quad (7.4)$$

где σ – поверхностное натяжение (см. раздел 4 данного пособия), s – площадь поверхности раздела фаз, $\Delta \varphi$ – межфазный скачок электрического потенциала (В), q – количество свободного электричества на поверхности раздела фаз (Кл).

В химической термодинамике доказывается, что при постоянных температуре и давлении, чтобы система самопроизвольно (например, в результате протекания химической реакции) перешла из состояния 1 в состояние 2, для неё должно выполняться условие:

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H - T \cdot \Delta S = G_2 - G_1 < 0 \quad (7.5)$$

(т.е. энергия Гиббса системы должна уменьшаться).

При постоянных температуре и объёме системы самопроизвольно идут процессы, приводящие к уменьшению энергии Гельмгольца этой системы ($\Delta A = \Delta U - T \cdot \Delta S$, где A можно интерпретировать, как совокупную энергию всех межчастичных связей в системе).

Любая адиабатическая система (не обменивающаяся с внешней средой теплотой) самопроизвольно стремится перейти в состояние либо с меньшей внутренней энергией ($\Delta U < 0$ при $\Delta V = 0$), либо с меньшей энтальпией ($\Delta H < 0$ при $\Delta P = 0$).

А любая изолированная система (не обменивающаяся с внешней средой ни теплотой, ни работой)*¹ самопроизвольно стремится перейти в состояние с наибольшей энтропией ($\Delta S > 0$).

Большинство самопроизвольно протекающих реакций – экзотермические ($\Delta H < 0$). В целом же, в изобарно–изотермических условиях возможны 4 случая самопроизвольного протекания реакций:

(1) $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$. В этом случае экзотермическая реакция всегда самопроизвольно идёт в прямом направлении.

*¹ При этом, системы, в которых может изменяться общее количество как энергии, так и вещества, называются открытыми. А системы, в которых общее количество ни вещества, ни энергии изменяться не может – закрытыми.

(2) $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$. В этом случае экзотермическая реакция самопроизвольно идёт в прямом направлении только если $T \cdot \Delta S > \Delta H$. Таким образом, самопроизвольному протеканию подобных реакций способствует понижение температуры системы.

(3) $\Delta H > 0$ и $\Delta S > 0$. В этом случае эндотермическая реакция самопроизвольно идёт в прямом направлении только если $T \cdot \Delta S > \Delta H$. Это происходит, в частности, в тех случаях, когда при протекании реакции увеличивается число молей газообразных веществ (*для которых, как правило, характерны большие значения энтропии, по сравнению с жидкими и твёрдыми веществами*). Кроме того, самопроизвольному протеканию таких реакций способствует повышение температуры системы.

(4) $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$. В этом случае эндотермическая реакция всегда самопроизвольно идёт в обратном направлении.

Данные положения легли в основу расчетного метода определения направления протекания реакции. Для чего необходимо вычислить изменение энергии Гиббса при протекании химической реакции ΔG (или, как принято говорить, вычислить энергию Гиббса химической реакции). И самопроизвольный переход системы из состояния 1 в состояние 2 при $P, T = \text{const}$ возможен только если $\Delta G_{P,T} < 0$.

При этом, вопрос о том, как быстро произойдет такой переход химическая термодинамика не рассматривает. А пределом самопроизвольного протекания реакции служит выполнение условия $\Delta G_{P,T} = 0$.

Вычислить ΔG можно двумя способами. При этом, первый способ предусматривает использование значений энергии Гиббса образования реагентов $\Delta G_{f,i}$ – под которой понимают изменение энергии Гиббса в ходе такой реакции, при которой 1 моль рассматриваемого вещества образуется из простых веществ. Причем, так как в справочниках обычно содержатся только стандартные значения $\Delta G_{f,298,i}^0$, вычисления выполняют для нормальных условий ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$) по формуле:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum_{\text{продукты}} n_i \Delta G_{f,298,i}^0 - \sum_{\text{исходные реагенты}} n_i \Delta G_{f,298,i}^0. \quad (7.6)$$

Тогда как второй способ вычисления ΔG требует наличия данных по энтальпиям образования ($\Delta H_{f,i}$) и энтропиям реагентов (S_i). При этом,

применительно к стандартным справочным значениям, уравнение имеет вид:

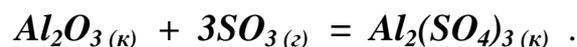
$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - 298 \times \Delta S^{\circ}_{298} \quad , \quad (7.7)$$

где ΔH°_{298} – стандартный тепловой эффект химической реакции;
 ΔS°_{298} – стандартное изменение энтропии при протекании реакции, вычисляемое по формуле:

$$\Delta S^{\circ}_{298} = \sum n_i S^{\circ}_{298,i} - \sum n_i S^{\circ}_{298,i} \quad (7.8)$$

продукты *исходные реагенты*

Пример 1. Используя значения $\Delta G^{\circ}_{f,298,i}$, вычислить стандартную энергию Гиббса химической реакции ΔG°_{298} и определить направление протекания реакции:



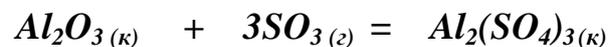
$$\Delta G^{\circ}_{f,298,i} \text{ (кДж/моль)} \quad -1576.4 \quad -370.4 \quad -3091.9$$

Решение:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{298} &= \Delta G^{\circ}_{f,298, Al_2(SO_4)_3} - (\Delta G^{\circ}_{f,298, Al_2O_3} + 3\Delta G^{\circ}_{f,298, SO_3}) = \\ &= -3091.9 - (-1576.4 + 3(-370.4)) = -404.3 \text{ кДж} \quad . \end{aligned}$$

$\Delta G^{\circ}_{298} < 0$ – т.е. процесс может самопроизвольно протекать в направлении получения $Al_2(SO_4)_3$.

Пример 2. Используя значения $\Delta H^{\circ}_{f,298,i}$ и $S^{\circ}_{298,i}$, вычислить стандартную энергию Гиббса химической реакции ΔG°_{298} и определить направление реакции:



$$S^{\circ}_{298,i} \text{ (Дж/моль·К)} \quad 50.9 \quad 256.2 \quad 239.2$$

Решение:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -572.4 \text{ кДж} \quad (\text{см. раздел 7.1})$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{\circ}_{298} &= S_{298, Al_2(SO_4)_3} - (S^{\circ}_{298, Al_2O_3} + 3S^{\circ}_{298, SO_3}) = \\ &= 239.2 - (50.9 + 3 \times 256.2) = -580.3 \text{ Дж/К} = -0.5803 \text{ кДж/К} \quad . \end{aligned}$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298} = -572.4 + 298 \times 0.5803 = -409.5 \text{ кДж} \quad .$$

$\Delta G^{\circ}_{298} < 0$ – т.е. процесс может самопроизвольно протекать

в направлении получения $Al_2(SO_4)_3$.

Однако нужно учитывать, что значения ΔG сильно зависят от температуры. Причем, в 1-м приближении эта зависимость линейна (что вытекает из уравнения 7.3 – т.к. ΔH и ΔS , как правило, мало зависят от температуры). Также из уравнения 7.3 можно видеть, что в процессах синтеза и упорядочения (при которых $\Delta S > 0$) движущая сила изобарно–изотермических процессов с ростом температуры уменьшается. А в процессах разрушения и разупорядочения (при которых $\Delta S < 0$) с увеличением T увеличивается и ΔG . Кроме того, если знаки ΔH и ΔS такой реакции совпадают, то при некоторой $T \approx \Delta H / \Delta S$ процесс синтеза сменяется противоположным процессом диссоциации.

Для получения же точных значений ΔG реакции при заданной температуре производят дополнительные расчеты по следующим формулам:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta C_T \times (T - 298) ,$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta C_T \times \ln(T/298) ,$$

$$\Delta C_T = \sum n_i C_{P,i}^0 \text{ продукты} - \sum n_i C_{P,i}^0 \text{ исходные реагенты} , \quad (7.9)$$

где $C_{P,i}^0$ – удельные молярные изобарные теплоёмкости каждого из реагентов (равные количеству тепла, которое нужно, чтобы нагреть 1 моль вещества на 1 градус при постоянном давлении), которые для заданной температуры рассчитываются по формуле:

$$C_{P,T}^0 = a + bT + d/T + eT^2 , \quad (7.10)$$

где a , b , d и e – эмпирические (экспериментально определяемые) коэффициенты (причем, $e=0$ для неорганических веществ, а $d=0$ для органических).

Задания для тестирования 7.01(1) ... 7.30(1)

Используя значения стандартных энтальпий образования реагентов $\Delta H_{f,298}^0$, i (см. приложение 3), вычислить стандартный тепловой эффект реакции ΔH_{298}^0 и написать термохимическое уравнение реакции.

Номер задания	Уравнение реакции	Номер задания	Уравнение реакции
7.01	$FeO_{(к)} + SO_{3(г)} = FeSO_{4(к)}$	7.16	$K_2O_{(к)} + SO_{3(г)} = K_2SO_{4(к)}$
7.02	$BaCO_{3(к)} = BaO_{(к)} + CO_{2(г)}$	7.17	$2FeCl_{3(к)} = 2Fe_{(к)} + 3Cl_{2(г)}$
7.03	$CO_{2(г)} + C_{(графит)} = 2CO_{(г)}$	7.18	$FeCO_{3(к)} = FeO_{(к)} + CO_{2(г)}$
7.04	$2C_2H_{4(г)} = C_2H_{2(г)} + C_2H_{6(г)}$	7.19	$3C_2H_{4(г)} = C_2H_{2(г)} + C_4H_{10(г)}$
7.05	$CoSO_{4(к)} = CoO_{(к)} + SO_{3(г)}$	7.20	$2Al(OH)_{3(к)} = Al_2O_{3(к)} + 3H_2O$
7.06	$CaSiO_{3(к)} = CaO_{(к)} + SiO_{2(к)}$	7.21	$Ca_3(PO_4)_2(к) = 3CaO_{(к)} + P_2O_5(к)$
7.07	$2Fe(OH)_{3(к)} = Fe_2O_{3(к)} + H_2O$	7.22	$4C_2H_6(г) = 6CH_4(г) + 2C_{(графит)}$
7.08	$CuCO_{3(к)} = CuO_{(к)} + CO_{2(г)}$	7.23	$2SO_{3(г)} + S_{(ромб)} = 3SO_{2(г)}$
7.09	$MgCO_{3(к)} = MgO_{(к)} + CO_{2(г)}$	7.24	$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2SO_{3(г)}$
7.10	$H_2O + MgO_{(к)} = Mg(OH)_{2(к)}$	7.25	$C_{(графит)} + H_2O = CO_{(г)} + H_2(г)$
7.11	$CO_{2(г)} + Na_2O_{(к)} = Na_2CO_{3(к)}$	7.26	$2FeCl_2(к) + Cl_{2(г)} = 2FeCl_3(к)$
7.12	$Fe_{(к)} + Cl_{2(г)} = FeCl_2(к)$	7.27	$ZnSO_4(к) = ZnO_{(к)} + SO_3(г)$
7.13	$Na_2SO_4(к) = Na_2O_{(к)} + SO_3(г)$	7.28	$2H_2S_{(г)} + SO_{2(г)} = 3S_{(ромб)} + 2H_2O$
7.14	$3C_2H_6(г) = 4CH_4(г) + C_2H_2(г)$	7.29	$3H_2S_{(г)} + SO_3(г) = 4S_{(ромб)} + 3H_2O$
7.15	$NH_{3(г)} + H_2O = NH_4OH_{(ж)}$	7.30	$C_2H_{4(г)} + 3O_{2(г)} = 2CO_{2(г)} + 2H_2O$

Задания для тестирования 7.01(2) ... 7.30(2)

Используя значения $\Delta H_{f,298,i}^0$ и $S_{298,i}^0$ (см. приложение 3), вычислить энергию Гиббса химической реакции ΔG^0 при $P=1\text{атм}$ и $T=298\text{К}$. Определить направление самопроизвольного протекания этой реакции. Уравнение реакции взять из предыдущего задания. При этом заданию 7.01(1) соответствует задание 7.01(2), заданию 7.02(2) – задание 7.02(2) и т.д.

8. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

8.1. Константа равновесия химической реакции

В замкнутой системе (*не обменивающейся с внешней средой ни веществом, ни энергией*) почти любая химическая реакция идёт не до конца, а до некоторого «состояния равновесия» – при котором в системе остается ещё некоторое (*нередко, весьма значительное*) количество исходных веществ.

Одной из важнейших характеристик такого состояния является константа химического равновесия (K_a) – которая для гомогенных реакций определяется, как «произведение активностей продуктов реакции в степенях их стехиометрических коэффициентов, отнесённое к произведению активностей (*парциальных давлений, концентраций*) исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов»^{*2}.

Кроме того, K_a может быть выражена через изменение энергии Гиббса в ходе рассматриваемой реакции (*см. предыдущий раздел*) как:

$$K_a = -RT \cdot \ln \Delta G \quad (8.1.1)$$

(где $R=8.31$, а T – температура, выраженная в Кельвинах).

При этом, как уже говорилось в разделе 3 настоящего пособия, под фазой понимается совокупность всех однородных частей системы, обладающих одинаковым составом и свойствами и отделенных от других частей системы поверхностью раздела. Гомогенная система состоит из одной фазы. А гетерогенная система – из двух и более фаз. Причем, в одной системе могут одновременно находиться несколько жидких или твердых фаз

(*в виде, например, смеси кристаллов разного состава*). Соответственно, гомогенная реакция протекает в гомогенной системе. А гетерогенная реакция – в гетерогенной системе, на границе раздела фаз.

Кроме того, важно помнить, что химическое равновесие – не статическое, а динамическое состояние системы. При котором хотя равновесные концентрации всех реагентов и остаются неизменными – но

^{*2} чем активности реагентов отличаются от их концентраций будет рассмотрено в этом разделе несколько ниже

лишь потому, что прямая и обратная реакции, постоянно протекающие в рассматриваемой системе, идут с одинаковыми скоростями («кинетическое условие химического равновесия»).

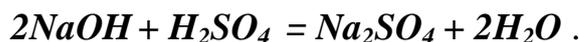
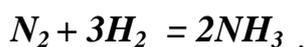
Термодинамическим же условием химического равновесия для реакций, протекающих при постоянных P и T , является выражение: $\Delta G_{p,T} = 0$,

осуществляемое при равновесных концентрациях – поскольку энергия Гиббса i -го реагента зависит от его активности a_i как:

$$G_i = G_i^0 + RT \times \ln a_i, \quad (8.1.2)$$

где G_i^0 – стандартная энергия Гиббса i -го реагента (определяемая как изменение энергии Гиббса при образовании 1 моля i -го реагента из простых веществ при $P = 1$ атм, $T = 298$ К и $a_i = 1$).

Примеры гомогенных реакций:



Здесь в нормальных условиях ($P=1$ атм, $T=298$ К)

в 1-й реакции все реагенты находятся в газовой фазе,

а во 2-й реакции – в растворе.

Приближенно, для гомогенной реакции вида:



константа равновесия может быть выражена через равновесные концентрации реагентов в виде:

$$K_c = (C_E^e C_F^f) / (C_A^a C_B^b), \quad (8.1.4)$$

либо через равновесные парциальные давления реагентов (если реакция протекает в газовой фазе) в виде: $K_p = (P_E^e P_F^f) / (P_A^a P_B^b)$. (8.1.5)

Здесь под парциальным давлением i -го реагента понимается та часть от общего давления в системе, которую создают молекулы только этого реагента.

А значения K_p и K_c связаны между собой как:

$$K_p = K_c (RT)^{\nu}, \quad (8.1.6)$$

где $\nu = (e+f) - (a+b)$.

Конкретное значение константы равновесия показывает, насколько равновесие реакции смещено в ту или другую сторону.

Так, если $K_C \gg 1$ (например, $K_C = 10^{20}$),
то равновесие смещено в сторону продуктов реакции.

А если $K_C \ll 1$ (например, $K_C = 10^{-20}$),
то равновесие смещено в сторону исходных веществ. И в этом случае выход продуктов реакции не может быть увеличен (независимо от того, сколько времени проводится процесс), если не изменить условия протекания рассматриваемого процесса (например, температуру).

Более того, по значению константы равновесия химической реакции можно вычислить равновесные концентрации всех её реагентов при любых известных начальных значениях концентраций этих реагентов. И это чрезвычайно важно, в частности, для расчетов, связанных с производством химических веществ.

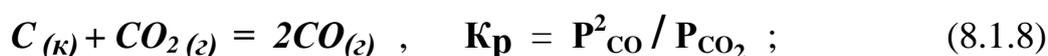
Но при этом надо иметь в виду, что как правило, уравнение (8.1.4) даёт достаточно точные результаты лишь в том случае, если вместо концентраций (C_i) в нём используют так называемые активности реагентов:

$$a_i = \gamma_i \times C_i . \quad (8.1.7)$$

Здесь γ_i – коэффициент активности, показывающий какая доля от общего количества молекул i -го реагента в системе реально способна участвовать в рассматриваемой химической реакции, а не занята взаимодействиями, не описываемыми этой реакцией (например, с молекулами растворителя). Таким образом, γ_i характеризует, в частности, отличие свойств реальных растворов от идеальных.

Значения γ_i берут из справочников или определяют экспериментально. Но для газов с давлением меньше 50 атм и сильно разбавленных жидких растворов можно считать $\gamma_i \approx 1$. В связи с этим, в примерах и заданиях по данной теме коэффициенты активности не учитываются, и активности заменяются концентрациями. Однако при расчетах реакционных систем с достаточно большими значениями концентраций растворённых реагентов без учёта γ_i можно получить большие погрешности.

Если реакция является гетерогенной, то реагенты, присутствующие в системе в виде твёрдых или жидких фаз постоянного состава, в выражение для константы равновесия не включаются. Например:





При этом, как правило, постоянный состав в реакционной системе имеют наиболее конденсированные фазы (*степень конденсированности увеличивается в ряду: «газ < жидкость < твёрдое вещество»*).

Это иллюстрируют реакции (8.1.8) и (8.1.9).

Кроме того, реагенты, присутствующие в реакционной системе в значительном избытке (*таким образом, что в ходе реакции их концентрация меняется весьма незначительно*), в выражение для константы равновесия не включаются даже в том случае, если они находятся в газообразной фазе.

В тоже время, в реакции (8.1.10) оба жидких вещества (H_2O и H_2O_2) находятся не в двух разных фазах постоянного состава – как в случае реакционной системы (8.1.9) – а в одной фазе переменного состава. Тогда как, в газовой фазе, наоборот, присутствует только одно вещество (H_2). И потому, в данном случае, именно газовая фаза является фазой постоянного состава и не включается в выражение для константы равновесия.

И наконец, любое исходное вещество, взятое в недостатке по отношению к другим реагентам – будет лимитировать реакцию со своим участием количественно, даже находясь в фазе постоянного состава.

Ещё в 19 веке французским ученым Ле Шателье был отмечен следующий принцип: «Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, подействовать извне – то новое равновесие устанавливается так, чтобы ослабить это воздействие».

В соответствии с этим, повышение температуры системы нагреванием усиливает в большей степени тот из двух процессов (*прямой или обратный*), который протекает с поглощением тепла (*т.е. эндотермический*). Это означает, что при повышении температуры равновесные концентрации продуктов эндотермической реакции возрастают, а исходных реагентов – уменьшаются. Для реакций, проходящих в изобарно–изотермических условиях, количественно это может быть выражено как:

$$d \ln K / dT = \Delta H / (RT^2) \quad \text{или} \quad \ln(K_2/K_1) = (\Delta H/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) , \quad (8.1.11)$$

где ΔH – тепловой эффект реакции.

При увеличении общего давления сжатием системы (*т.е. без изменения количества какого-либо из веществ*) равновесие смещается в

сторону меньшего числа молекул (*молей*) газообразных веществ. Если же в правой и левой частях уравнения химической реакции содержится одинаковое число молекул (*молей*) газообразных веществ, то при увеличении давления в такой системе путём изменения её объёма равновесие реакции никуда не смещается (*в случае, когда давление меньше 50 атм, и сжимаемость разных газов примерно одинакова*).

В то же время, при увеличении давления добавлением одного из реагирующих газообразных веществ (*т.е. при увеличении парциального давления этого вещества*) происходит расходование данного вещества в результате равновесной реакции. Аналогичный процесс происходит и при увеличении концентрации одного из реагентов в жидких системах. Но само значение константы равновесия при этом не меняется – в отличие, например, от вышерассмотренного случая повышения температуры в системе.

Пример: пусть дана реакция: $C_{(графит)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$, $\Delta H > 0$.

1. Эта реакция гетерогенная – так как система содержит одну твердую фазу (*графит*) и одну газообразную (*включающую CO_2 и CO*).

2. $K_C = (C_{CO})^2 / C_{CO_2}$.

3. При изменении условий протекания данной реакции, равновесие в ней смещается:

(а) вправо при уменьшении температуры (*так как прямая реакция эндотермическая*);

(б) вправо при уменьшении общего давления (*путем увеличения объема*) – так как в левой части уравнения меньше молей газообразных веществ (*1 моль слева на 2 моля справа*);

(в) вправо при увеличении концентрации CO_2 (*т.е. в сторону расходования CO_2*);

(г) влево при увеличении концентрации CO (*т.е. в сторону расходования CO*).

В приложении 4 показано, как на основании данных по константам равновесия можно количественно точно рассчитать равновесный состав системы.

Задания для тестирования 8.01 ... 8.30

На основании заданного уравнения реакции:

написать выражение для константы равновесия

и установить направление смещения равновесия при изменении:

- а) температуры;
- б) общего давления путем изменения объема системы;
- в) концентрации первого реагента (*исходного вещества*);
- г) концентрации третьего реагента (*продукта реакции*).

В тех случаях, когда агрегатное состояние вещества не указано, считать его газообразным. Углерод в реакциях присутствует в состоянии графита; а сера – в кристаллической ромбической модификации.

Номер задания	Уравнение реакции	а	б	в	г
8.1.01	$2H_2 + C = CH_4$, $\Delta H < 0$	+	+	+	+
8.1.02	$2CO + O_2 = 2CO_2$, $\Delta H < 0$	+	+	+	-
8.1.03	$O_2 + S = SO_2$, $\Delta H < 0$	+	+	-	-
8.1.04	$H_2 + S = H_2S$, $\Delta H < 0$	+	-	-	-
8.1.05	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, $\Delta H < 0$	-	-	-	-
8.1.06	$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$, $\Delta H < 0$	-	+	+	+
8.1.07	$C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6$, $\Delta H < 0$	-	+	+	-
8.1.08	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$, $\Delta H < 0$	-	+	-	-
8.1.09	$H_2 + FeO_{(кр)} = H_2O + Fe_{(кр)}$, $\Delta H > 0$	+	-	+	+
8.1.10	$CO + 3Fe_2O_{3(кр)} = CO_2 + 2Fe_3O_{4(кр)}$, $\Delta H < 0$	-	-	+	+
8.1.11	$CO + Fe_2O_{4(кр)} = CO_2 + 3FeO_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	-	-	+	-
8.1.12	$CO + FeO_{(кр)} = CO_2 + Fe_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	+	+	-	+
8.1.13	$H_2 + 3Fe_2O_{3(кр)} = H_2O + 2Fe_3O_{4(кр)}$, $\Delta H < 0$	-	+	-	+
8.1.14	$H_2 + Fe_3O_{4(кр)} = H_2O + 3FeO_{(кр)}$, $\Delta H > 0$	-	-	-	+
8.1.15	$H_2 + NiO_{(кр)} = H_2O + Ni_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	+	+	+	+
8.1.16	$CO + NiO_{(кр)} = CO_2 + Ni_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	+	+	+	-
8.1.17	$CO + CuO_{(кр)} = CO_2 + Cu_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	+	+	-	-
8.1.18	$H_2 + CuO_{(кр)} = H_2O + Cu_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	+	-	-	-
8.1.19	$CO_2 + S = SO_2 + C$, $\Delta H > 0$	-	-	-	-
8.1.20	$2SO_3 + S = 3SO_2$, $\Delta H < 0$	-	+	+	+

8.1.21	$N_2 + O_2 = 2NO$, $\Delta H > 0$	-	+	+	-
8.1.22	$2NO + O_2 = 2NO_2$, $\Delta H < 0$	-	+	-	-
8.1.23	$NO_2 + N_2O = 3NO$, $\Delta H > 0$	+	-	+	+
8.1.24	$2N_2 + O_2 = 2N_2O$, $\Delta H > 0$	-	-	+	+
8.1.25	$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$, $\Delta H < 0$	-	-	+	-
8.1.26	$C_2H_4 + 2C = 2C_2H_2$, $\Delta H > 0$	+	+	-	+
8.1.27	$C_2H_6 + C = C_3H_6$, $\Delta H > 0$	-	+	-	+
8.1.28	$C_3H_6 + 3C = 3C_2H_2$, $\Delta H > 0$	-	-	-	+
8.1.29	$CH_4 + 3C = 2C_2H_2$, $\Delta H > 0$	+	+	+	+
8.1.30	$C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$, $\Delta H < 0$	+	+	+	-

Примечание: (+) увеличение, (-) уменьшение соответствующих условий протекания реакции в их количественном выражении.

8.2. Фазовые переходы и диаграммы

Как уже говорилось в предыдущих разделах этого пособия, любое вещество может находиться, как минимум, в 3-х агрегатных состояниях, отличающихся разным количеством и характером межмолекулярных химических связей.

При этом, фазой называется совокупность всех однородных (*по составу и свойствам*) частей системы, отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

А фазовые переходы в закрытой системе являются одним из видов химического равновесия, которое характеризуется одновременным протеканием с равной скоростью прямой и обратной реакций и $\Delta G = 0$.

Таким образом, тепловой эффект любого фазового перехода в изобарно–изотермических условиях равен:

$$\Delta H_{\text{ФП}} = T_{\text{ФП}} \times \Delta S_{\text{ФП}} . \quad (8.2.1)$$

При этом, испарение, плавление и возгонка (*переход вещества из твёрдого состояния сразу в газообразное*) являются процессами эндотермическими. Обратные им процессы конденсации, кристаллизации и сублимации – экзотермические. И для любого «чистого» вещества (*однокомпонентная система*) при увеличении давления увеличивается и температура фазового перехода. Причем, в относительно узком диапазоне изменения **P** и **T** вышеупомянутая зависимость может быть описана уравнением:

$$\ln(P_{\text{ФП}}) = P^0_{\text{ФП}} - \Delta H_{\text{ФП}} / (RT_{\text{ФП}}), \quad (8.2.2)$$

где $R=8.31$; $T_{\text{ФП}}$ и $P_{\text{ФП}}$ – температура (в кельвинах) и давление (в паскалях), при которых происходит рассматриваемый фазовый переход; $\Delta H_{\text{ФП}}$ и $\Delta S_{\text{ФП}}$ – изменение удельной молярной энтальпии и энтропии системы, происходящее вследствие рассматриваемого фазового перехода.

Распределение вещества между двумя взаимонесмешивающимися, но граничащими друг с другом жидкими растворителями также является одним из видов фазовых переходов в двухкомпонентных системах, называемым экстракцией. Константа равновесия этого процесса:

$$K_3 = a_2 / a_1 \approx c_2 / c_1 \quad (8.2.3)$$

(где a_1 и a_2 – активности, а c_1 и c_2 – концентрации экстрагируемого вещества в 1-ом и 2-ом растворителях, соответственно) называется коэффициентом распределения. С учетом которого, количество экстрагируемого вещества, перешедшее в \mathbf{nv}^* объём 2-го растворителя, может быть вычислено как:

$$g = g_0 \times [1 - (K_3 \times V) / (v^* + K_3 \times V)]^n \quad (8.2.4)$$

(где g_0 – исходное кол-во экстрагируемого вещества в V объёме 1-го растворителя; n – количество последовательных ступеней экстракции). Откуда, в частности, видно, что любое вещество лучше экстрагировать последовательно несколькими малыми объёмами 2-го растворителя, нежели одним большим его объёмом.

Аналогично, разный состав имеют, как правило, и любые, находящиеся в равновесии фазы многокомпонентной смеси. На этом явлении основаны такие методы разделения многокомпонентных смесей, как перегонка (равновесие «пар – жидкость»), перекристаллизация (равновесие «твёрдое вещество – жидкость»), хроматография (динамическое равновесие многокомпонентной смеси и чистого растворителя в любом из 3-х агрегатных состояний).

В целом же, механизм кипения растворов такой же, как и при их кристаллизации. А именно, переход из жидкого состояния в газообразное происходит по всему объёму раствора в центрах закипания. При этом, в толще раствора образуются пузырьки газа. Причем, преимущественно, из жидкой фазы уходит более легколетучий компонент. В результате, концентрация этого компонента возле центров закипания локально уменьшается. Образуется градиент концентраций. И происходит перенос молекул легколетучего компонента в жидкой фазе из областей, где этих молекул больше,

в области (возле центров закипания), где их меньше.

Кипением называется весь этот процесс, в целом. Причем, общая температура гетерофазной системы (*состоящей из пузырьков газа в толще жидкости*) увеличивается по мере изменения состава раствора в ходе его выкипания. Поэтому, для двух- и более компонентных жидких растворов всегда говорят не об одной температуре кипения (*что справедливо только для чистых жидкостей – которые в ходе кипения не меняют свою температуру до тех пор, пока полностью не перейдут в газообразное состояние*), а о температурах начала и окончания кипения (*или обратных им температурах начала и конца конденсации*).

Это справедливо и для процессов кристаллизации и сублимации.

В соответствии с вышесказанным,

фазовая диаграмма состояния однокомпонентной системы

имеет вид аналогичный показанному на рис.8.2.1.

Здесь по оси ординат отложено давление; а по оси абсцисс – температура;

1 – кривая «возгонки» (*перехода из твёрдого состояния вещества непосредственно в газообразное – обратный процесс называется «сублимацией»*);

2 – кривая «испарения» (*перехода из жидкого состояния вещества в газообразное – обратный процесс называется «конденсацией»*);

3 – кривая «плавления» (*перехода из твёрдого состояния вещества в жидкое – обратный процесс называется «кристаллизацией»*);

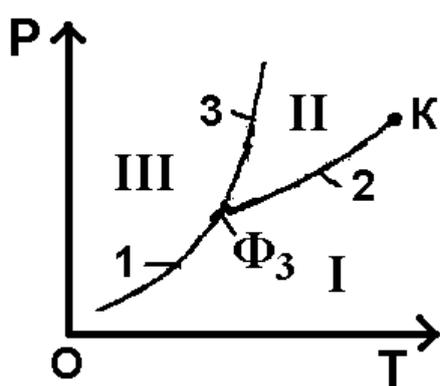
Ф₃ – «тройная точка» (*в которой вещество существует одновременно во всех 3-х своих агрегатных состояниях*);

К – «критическая точка» (*в которой вещество перестаёт существовать, как таковое – поскольку молекулы его разлагаются на независимо существующие отдельные составляющие*);

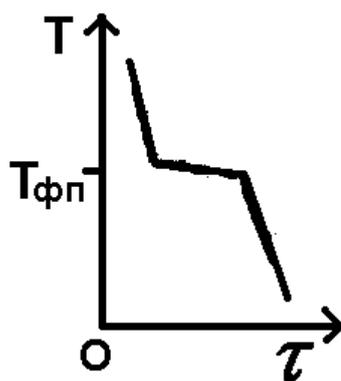
I – область, в которой рассматриваемое вещество существует полностью газообразном состоянии;

II и **III** – области, в которых рассматриваемое вещество существует, соответственно, в жидком и твердом агрегатных состояниях*³.

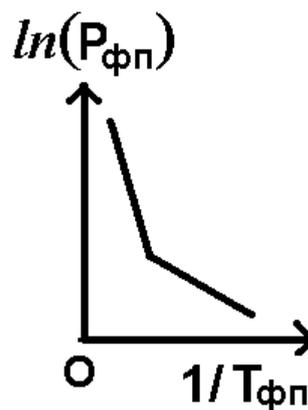
*³ Плюс некоторое количество молекул того же вещества, находящихся в газообразном состоянии при давлении «насыщенного пара» (*т.е. такого, который находится в термодинамическом равновесии с жидкой или твердой фазой*). Причем, поскольку кипение, как и кристаллизация, как уже говорилось выше, являются достаточно сложными динамически протекающими процессами – то как пары, так и жидкости могут быть не только ненасыщенными и насыщенными, но и пересыщенными (*т.е. такими, из которых по термодинамическим критериям уже должно было бы начаться выделение другой фазы, а по кинетическим условиям этого ещё не происходит*).



8.2.1.



8.2.2.



8.2.3.

Рисунок 8.2.1 - Фазовая диаграмма состояния однокомпонентной системы; 8.2.2-3 – График зависимости температура перехода вещества из одного агрегатного состояния в другое от давления.

В соответствии диаграммой, с представленной на рисунке 8.2.1, во время процессов испарения, плавления и возгонки (а также обратных им – конденсации, кристаллизации и сублимации) при фиксированном давлении температура не может меняться пока процесс перехода вещества из одного агрегатного состояния в другое не произойдет полностью (см. рисунок 8.2.2 – где по оси абсцисс отложено время нагревания или охлаждения системы, производимого с постоянной интенсивностью и при фиксированном общем давлении). Причем, чем больше давление, тем больше температура фазового перехода (см. уравнение 8.2.2 и рисунок 8.2.3).

Аналогичные диаграммы состояния двухкомпонентных систем имеют уже существенно более сложный вид. Для упрощения, все они здесь будут рассматриваться далее при условии поддержания в системе постоянного давления.

При переходе из жидкости в пар и обратно – для системы, состоящей из веществ **A** и **B**, полностью взаиморастворимых друг в друге – такая диаграмма будет выглядеть, как показано на рис.8.2.4–8.2.6.

Здесь $T_{к,а}$ и $T_{к,в}$ – температуры кипения при заданном давлении чистых веществ $A_1 \div A_3$ и $B_1 \div B_3$;

C_1 и C_2 – азеотропные смеси (в которых содержится C % веществ B_1 и B_2 и $1-C$ % веществ A_1 и A_2 , соответственно) двухкомпонентных растворов с положительным (1) и отрицательным (2) отклонениями от закона Рауля (см. раздел 3 данного пособия);

1 и 2 – кривые «солидуса» (начала испарения) и «ликвидуса» (начала конденсации).

Как мы видим здесь, ниже кривой 1 существует только одна жидкая фаза; выше кривой 2 – только одна газовая фаза; а между кривыми 1 и 2 – две фазы (жидкая и газовая), различающиеся по составу.

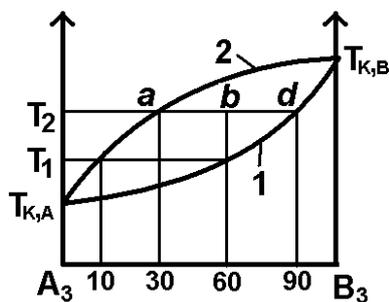


Рисунок 8.2.4

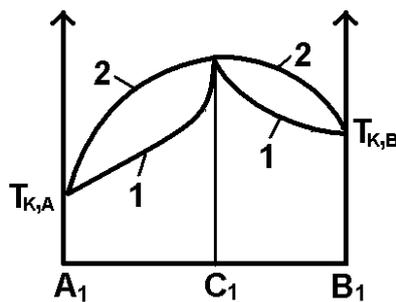


Рисунок 8.2.5

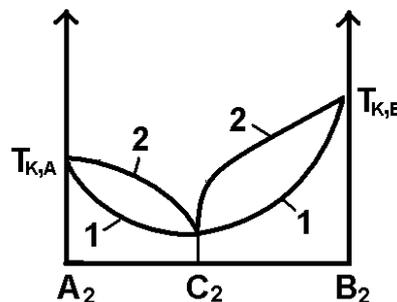


Рисунок 8.2.6

Рисунки 8.2.4 – 8.2.6 – Фазовые диаграммы равновесия двухкомпонентной системы

При этом, для последнего случая состав жидкой фазы мы определяем по кривой солидуса; а состав газовой фазы – по кривой ликвидуса.

Так для замкнутой системы, фазовая диаграмма которой показана на рисунке 8.2.4, при 60% общем содержании вещества B_3 (и соответственно, 40% вещества A_3) – 1-ые пузырьки пара при температуре T_1 содержат 90% A_3 и 10% вещества B_3 .

В тоже время, при нагреве до температуры T_2 та же система в газовой фазе будет содержать уже 30% вещества B_3 и 70% вещества A_3 . Тогда как в жидкой фазе при этом останется лишь 10% вещества A_3 при 90% вещества B_3 . Причем, по массе жидкая и газовая фазы распределятся в том же соотношении, как длины отрезков $|ab|$ и $|bd|$ (в том случае, если по абсциссе фазовой диаграммы отложены массовые проценты вещества B).

На том явлении, что жидкая и газовая фазы, находящиеся в равновесии, в большинстве случаев имеют разный состав, основаны, в частности, методы разделения жидких растворов путём перегонки. При этом различают, как минимум, три вида перегонки.

В случае «интегральной» перегонки, от раствора, доведённого до кипения, образующийся пар отводят до тех пор, пока состав жидкости не перестает меняться. И конечным продуктом при этом является «кубовый остаток» (который, в случае системы, представленной на рис.8.2.4, будет представлять из себя более труднолетучий чистый компонент B_3).

В случае «дифференциальной» перегонки, от раствора, доведённого до кипения, отбирают только 1-ые пузырьки образующегося пара; конденсируют их; снова доводят до кипения; опять отбирают только 1-ые пузырьки «дистиллята» и т.д. В результате, для системы, представленной на рис.8.2.4 (и изначально содержащей 30% вещества A_3), дистиллят

после 1-ой ступени такой перегонки будет содержать 70%, а на заключительной стадии и все 100% более легколетучего вещества A_3 .

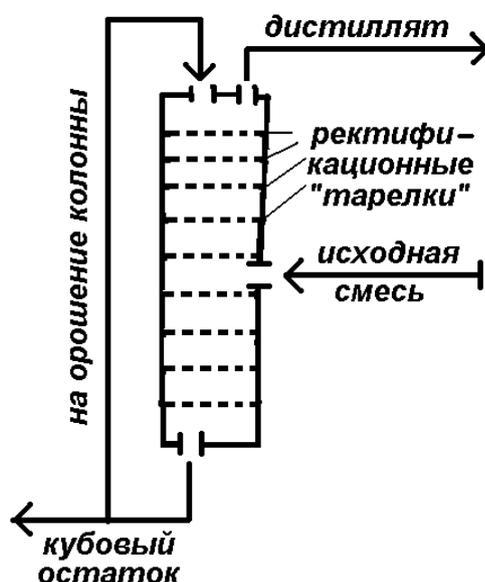


Рисунок 8.2.7 - Схема ректификационной перегонки.

В случае ректификационной перегонки, разделение исходной смеси происходит последовательно на множестве дырчатых «тарелок» соответствующей ректификационной колонны (см. рисунок 8.2.7). При этом получают сразу два продукта разделения: «кубовый остаток» (отбираемый снизу колонны и содержащий более труднолетучее из разделяемых веществ – т.е. то, которое имеет большую температуру кипения) и «дистиллят» (отбираемый сверху колонны и содержащий более легколетучее из разделяемых веществ); а также нет столь значительных потерь веществ, какие имеют место при «интегральном» и «дифференциальном» способах перегонки.

Однако, в случае растворов, способных образовывать «азеотропные смеси» (в которых линии ликвидуса и солидуса совпадают – т.е. при кипении состав жидкости и пара одинаков) даже ректификационной перегонкой можно получить только какое-либо одно из чистых веществ (в качестве «дистиллята» – в случае фазовой диаграммы, подобной показанной на рисунке 8.2.5. Либо в качестве «кубового остатка» – в случае фазовой диаграммы, подобной показанной на рисунке 8.2.6) и азеотропную смесь.

Помимо этого, есть не так уж мало жидкостей ограниченно растворимых или полностью нерастворимых друг в друге – которые могут находиться в системе как в виде отдельных слоёв, так и в виде

«коллоидного раствора» (см. раздел 3 данного пособия). Диаграммы фазового перехода из жидкости в пар для таких систем имеют вид, подобный показанному на рис.8.2.8–8.2.9. Здесь E называется «точкой эвтектики»; линия 2 – «ликвидусом»; а остальные линии (расположенные ниже ликвидуса) – солидусом. В области IV существует только одна газовая фаза. В областях I и I^* – только одна жидкая. В области II – две жидкие фазы (смесь жидкостей разного состава). В областях III и III^* – тоже две фазы (только одна – жидкая; а другая – газовая). В точке E – три фазы (одна газовая и две жидкие). При этом, состав и массовое соотношение сосуществующих фаз определяются также, как и ранее (см. объяснение к рис.8.2.4). Так например, у системы с диаграммой, представленной на рис.8.2.8, при 75% общем содержании компонента B_1 и температуре T_1 – в газовой и жидковой фазах будет содержаться 63% и 87% компонента B , соответственно (при примерно равном массовом количестве обеих этих фаз).

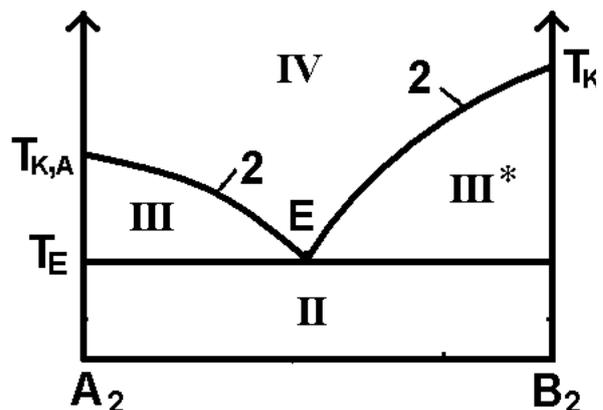
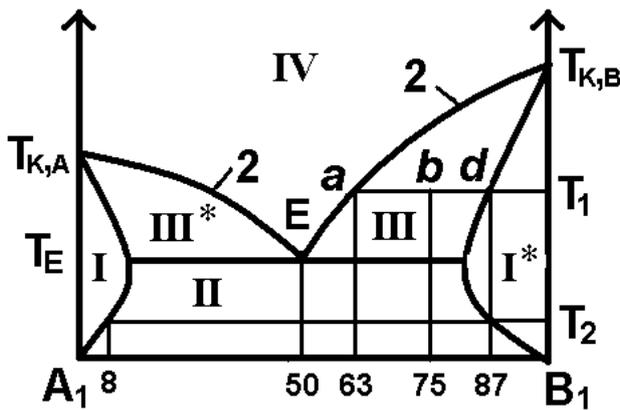


Рисунок 8.2.8 - Фазовая диаграмма равновесия компонентов $A_1 - B_1$

Рисунок 8.2.9 - Фазовая диаграмма равновесия компонентов $A_2 - B_2$

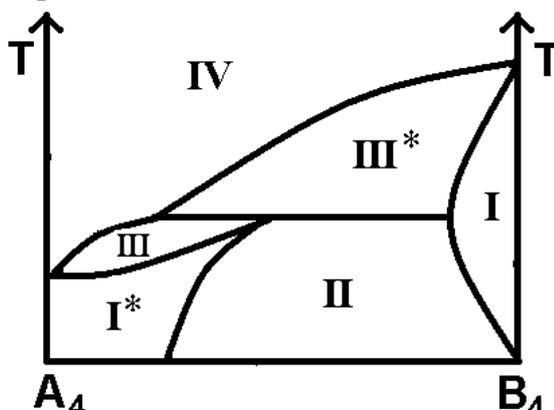
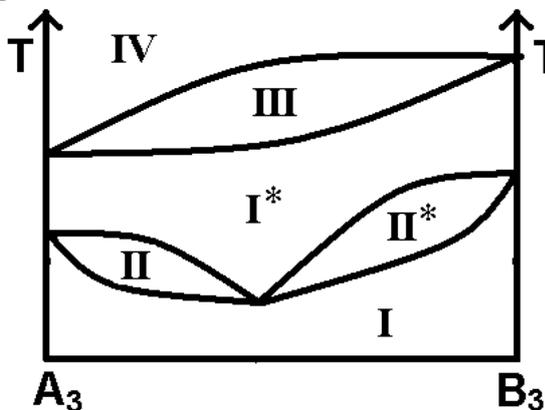


Рисунок 8.2.10 - Фазовая диаграмма равновесия компонентов $A_3 - B_3$

Рисунок 8.2.11 - Фазовая диаграмма равновесия компонентов $A_4 - B_4$

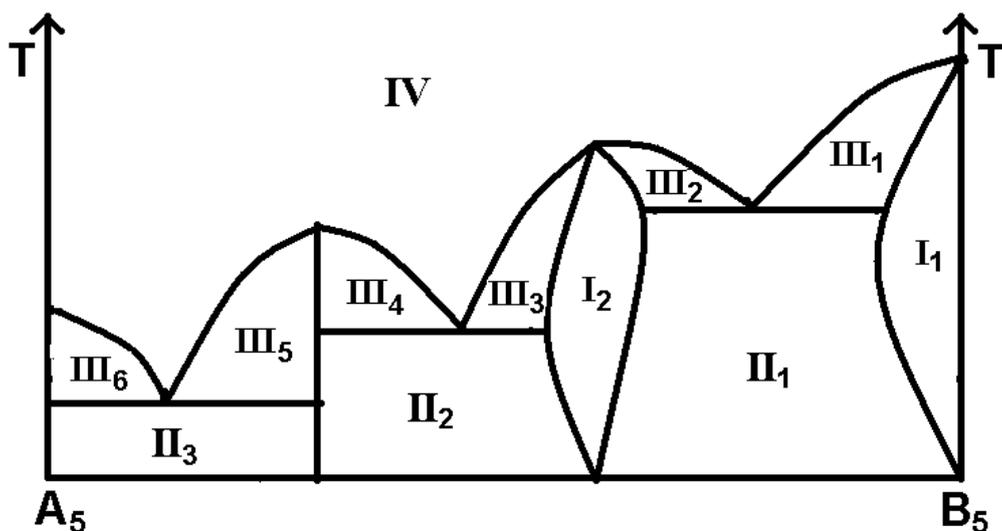


Рисунок 8.2.12 - Фазовая диаграмма равновесия компонентов $A_5 - B_5$

В случае перехода двухкомпонентной смеси из жидкого в твёрдое состояние – диаграммы будут иметь вид подобный представленному выше. С той только разницей, что выше линии ликвидуса в системе будет присутствовать уже не газовая, а жидкая фаза (или реже, несколько несмешивающихся жидких фаз разного состава). Ниже линии солидуса в системе будут присутствовать две (или реже, одна) твёрдые фазы разного состава. Плюс, в твёрдом состоянии вещества иногда могут образовывать не одну, а несколько модификаций*⁴ (для каждой из которых будут иметь место свои линии фазовых переходов; см. рисунок 8.2.10); а также образовывать одно или несколько неустойчивых (см. рисунок 8.2.11) или устойчивых (см. рисунок 8.2.12) химических соединений.

Однако принципы интерпретации таких диаграмм остаются прежними. Так, у двухкомпонентной системы, показанной на рис.8.2.10, в области IV существует только одна жидкая фаза. В областях I и I* – по одной твёрдой фазе (Кристаллы «твёрдого раствора», содержащего в узлах своей кристаллической решетки молекулы как A, так и B в разных соотношениях. Только в области I – в α -модификации; а в области I* – в β -модификации). В области III – две фазы (жидкая и кристаллическая). В областях II и II* – по две твёрдых фазы (смесь кристаллов A_xB_y в α - и β -модификациях – имеющих разные величины X и Y соответственно).

У систем, показанных на рис.8.2.11 и 8.2.12, в области IV существует только одна жидкая фаза. В областях I, I*, I₁ и I₂ – по одной твёрдой фазе («твёрдый раствор» веществ A и B). В областях II, II*, II₁÷II₃ – по две твёрдых фазы (смесь кристаллов с разным составом и разными свойствами). В областях III, III*, III₁÷III₆ – по две фазы (жидкая и

*⁴ характеризующихся разным характером межмолекулярных связей – и соответственно, разной энергией Гиббса, физическими и химическими свойствами

твёрдая – состав которых и массовое соотношение определяются как на рис.8.2.8).

А в системе, показанной на рис.8.2.8 для случая фазового перехода из жидкого в твердое состояние, при 75% общем содержании вещества \mathbf{B}_1 (и соответственно, 25% содержании вещества \mathbf{A}_1) и температуре \mathbf{T}_1 будут присутствовать две фазы (жидкая и твердая), в 1-й из которых (жидкой) будет содержаться 63% \mathbf{B}_1 , а во 2-й (твердой) 87% \mathbf{B}_1 .

В то время как, при охлаждении до температуры \mathbf{T}_2 в этой системе будут содержаться уже две твердые фазы, представленные смесью кристаллов с 8% и 87% содержанием в оных \mathbf{B}_1 . Массовое соотношение которых (в том случае, если по оси абсцисс диаграммы 8.2.8 отложены именно массовые проценты \mathbf{B}_1) можно определить как $(87-75)/(87-75)=12/79=0,15$ и $(75-8)/(87-75)=67/79=0,85$.

Т.е. при 75% общем содержании вещества \mathbf{B}_1 и температуре \mathbf{T}_2 в системе, показанной на рис.8.2.8 для случая фазового перехода из жидкого в твердое состояние, будет находиться 15% по массе кристаллов с 8% содержанием \mathbf{B}_1 и 85% по массе кристаллов с 87% содержанием \mathbf{B}_1 .

При температуре \mathbf{T}_1 в той же системе будет присутствовать уже $100 \times (75-63)/(87-63)=50\%$ по массе кристаллов с 87% содержанием \mathbf{B}_1 в 50% жидкого раствора \mathbf{A}_1 в \mathbf{B}_1 с 63% содержанием \mathbf{B}_1 .

А в системе, показанной на рис.8.2.9 для случая фазового перехода из жидкого в твердое состояние, при температуре \mathbf{T}_2 и 75% общем содержании \mathbf{B}_1 будет находиться 75% по массе кристаллов со 100% содержанием \mathbf{B}_1 и 25% по массе кристаллов со 100% содержанием \mathbf{A}_1 .

Для построения кривых охлаждения (зависимость температуры системы от времени при постоянной интенсивности охлаждения этой системы) или обратных им кривых нагревания полезно запомнить следующее эмпирическое правило: «Там, где при движении по вертикальной прямой, соответствующей общему составу интересующей вас двухкомпонентной смеси на диаграмме фазовых переходов, вы пересекаете какую-либо наклонную линию – на кривой охлаждения будет перегиб. А если вы пересекаете горизонтальную линию – то подобная же горизонталь будет и на кривой охлаждения».

Исключение составляют кривые охлаждения чистых веществ \mathbf{A} и \mathbf{B} ; а также образуемых этими веществами в твёрдом состоянии устойчивых соединений (которым соответствуют максимумы на линии ликвидуса, называемые ещё «точками дистектики», см. рисунок 8.2.12). В этом случае, на кривой охлаждения будет только одна «площадка» – соответствующая температуре начала кристаллизации (линии ликвидуса).

В соответствии с вышесказанным, если построить кривые охлаждения для системы с фазовой диаграммой, как на рисунке 8.2.13.а, то на них: (1) при общем составе 100, 40 и 20 % вещества \mathbf{B} будет только одна «площадка»; (2) при 55% \mathbf{B} – один перегиб (в точке «б» – при

температуре начала кристаллизации) и одна «площадка» (при «эвтектической» температуре); (3) при 97% В – три перегиба (см. рисунок 8.2.13.б).

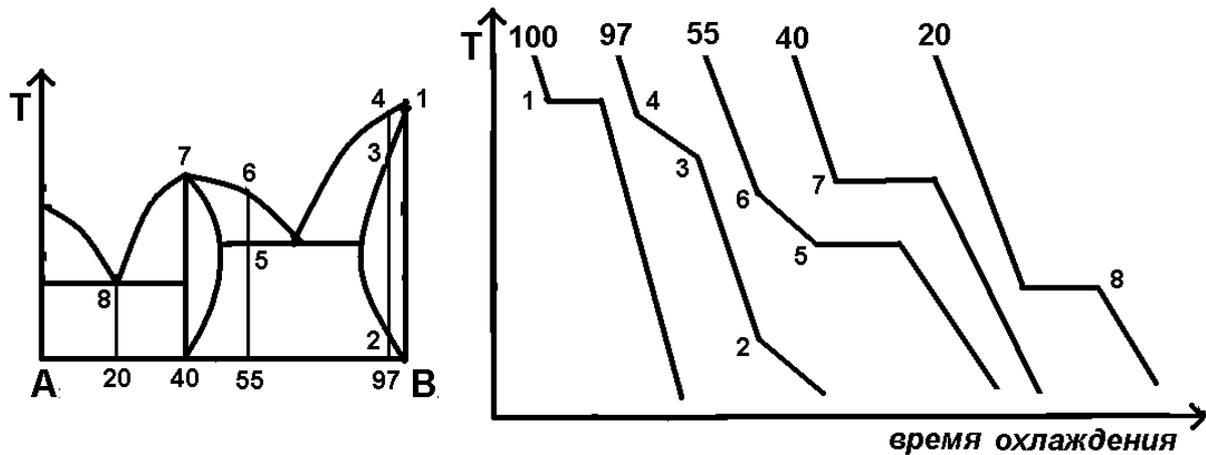


Рисунок 8.2.13 - (а) фазовая диаграмма равновесия компонентов А – В; (б) кривые охлаждения многокомпонентной системы.

Для того же, чтобы определить точный фазовый состав более многокомпонентных систем применяют уже не графические, а расчётные методы. Последние основаны на том, что условие равновесия фаз при фиксированных давлении и температуре требует, во-первых, минимизации общей энергии Гиббса такой системы (*определяемой, как сумма энергий Гиббса каждого из компонентов системы – выражаемых, в свою очередь, как описано в предыдущем разделе данного пособия*); а во-вторых, равенства химических потенциалов всех компонентов рассматриваемой системы во всех одновременно сосуществующих в ней фазах.

Где химический потенциал i -го компонента

$$\mu_i = \partial G / \partial n_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \quad (8.2.4)$$

показывает насколько изменится общая энергия Гиббса системы если к ней в изобарно–изотермических условиях добавить одну молекулу i -го компонента при фиксированных объёме, давлении, температуре и количестве молекул всех остальных компонентов.

Иными словами, химический потенциал – это частная производная по составу i -го компонента от того термодинамического потенциала, который в рассматриваемых условиях определяет максимальную химическую работу, совершаемую системой. Причем, как уже говорилось в разделе 7.2 данного пособия, в изобарно–изотермических условиях таким потенциалом является общая энергия Гиббса системы; в изохорно–изотермических – энергия Геймгольца; для изолированных систем – энтропия; для адиабатических – энтальпия или внутренняя энергия и т.д.

Задания для тестирования 8.2.01(1) ... 8.2.30(1)

По диаграмме «температура кипения – состав» для системы « $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ » (см. рис.8.2.14) определить:

1. При какой температуре закипит жидкость состава « a_1 » (см. таблицу 8.2.1).
2. Как будет меняться состав исходной жидкости в ходе испарения.
3. Каков у жидкости состава « a_1 » будет состав первых пузырьков пара, и как будет меняться состав равновесного с кипящей жидкостью пара при дальнейшем нагревании.
4. Как будут меняться температура и состав паровой и жидкой фаз при конденсации пара состава « a_1 »?
5. При какой температуре вся жидкость состава « a_1 » обратится в пар (рассматривая случаи как «интегральной», так и «дифференциальной» перегонки).
6. Какие количества (по массе) каждого из компонентов смеси будут находиться в жидкой и паровой фазах, если g_1 смеси состава « a_1 » нагреть до температуры t_1 .
7. Какие продукты могут быть получены из жидкости состава « a_1 » в результате ректификации, а также при «интегральном» и «дифференциальном» способах перегонки.

Таблица 8.2.1 – Значение параметров раствора

№	a_1 , % HNO_3	g_1 , кг	t_1 , $^{\circ}\text{C}$	№	a_1 , % HNO_3	g_1 , кг	t_1 , $^{\circ}\text{C}$
8.2.01	5	1,5	112	8.2.16	60	1,5	112
8.2.02	95	1,5	92	8.2.17	10	2,5	114
8.2.03	10	1,5	116	8.2.18	90	2,5	96
8.2.04	90	1,5	92	8.2.19	65	1,5	108
8.2.05	15	1,5	118	8.2.20	75	4,5	112
8.2.06	85	1,5	96	8.2.21	85	2,5	100
8.2.07	70	4,5	116	8.2.22	70	3,5	108
8.2.08	80	1,5	108	8.2.23	80	2,5	100
8.2.09	65	3,5	116	8.2.24	65	2,5	112
8.2.10	75	1,5	100	8.2.25	75	2,5	104
8.2.11	50	1,5	120	8.2.26	80	3,5	104
8.2.12	70	1,5	104	8.2.27	70	2,5	112
8.2.13	55	1,5	116	8.2.28	55	2,5	120
8.2.14	5	2,5	108	8.2.29	85	3,5	104
8.2.15	95	2,5	96	8.2.30	90	3,5	100

Задания для тестирования 8.2.01(2) ... 8.2.30(2)

По диаграммам плавкости систем «Pb + Sn», «A1 + B1» и «A2 + B2» (см. табл.8.2.2) определить:

1. Сколько фаз и какого состава будет находиться в рассматриваемой системе при условиях, определяемых каждой из точек «1–17» (см. рис.8.2.9).
2. Как будут выглядеть кривые охлаждения для систем, общий компонентный состав которых определяется каждой из точек «1–3» и «9–17».
3. Сколько по массе каждой из фаз будет находиться в системах с общим компонентным составом «a₂–a₄» при температурах t₂–t₄, если исходно было взято g₂ расплава.
4. Сколько фаз и какого состава будет находиться в системах с общим компонентным составом «a₂–a₄» при температурах t₂–t₄.
5. Как для систем с общим компонентным составом «a₂–a₄» будут выглядеть кривые охлаждения. При каких температурах у них будет начинаться и заканчиваться кристаллизация и плавление. И каков при этом будет состав твёрдой и жидкой фаз.

Таблица 8.2.2 – Значение параметров раствора

№	g ₂ , кг	a ₂ , %	a ₃ , %	a ₄ , %	t ₂ , °C	t ₃ , °C	t ₄ , °C
8.2.01	1,5	10	50	90	75	150	250
8.2.02	2,5	20	60	80	75	150	250
8.2.03	3,5	30	80	70	75	150	250
8.2.04	1,5	40	70	60	75	150	250
8.2.05	2,5	50	90	50	75	150	250
8.2.06	3,5	60	10	40	75	150	250
8.2.07	1,5	70	20	30	75	150	250
8.2.08	2,5	80	30	20	75	150	250
8.2.09	3,5	90	40	10	75	150	250
8.2.10	3,5	5	25	95	150	75	250
8.2.11	2,5	15	35	85	150	75	250
8.2.12	1,5	25	45	75	150	75	250
8.2.13	3,5	35	5	65	150	75	250
8.2.14	2,5	45	15	55	150	75	250
8.2.15	1,5	55	75	45	150	75	250
8.2.16	3,5	65	85	35	150	75	250
8.2.17	2,5	75	50	25	150	75	250

8.2.18	1,5	85	65	15	150	75	250
8.2.19	2,5	95	55	5	250	150	75
8.2.20	3,5	10	95	50	250	150	75
8.2.21	1,5	20	85	60	250	150	75
8.2.22	2,5	30	75	80	250	150	75
8.2.23	3,5	40	65	70	250	150	75
8.2.24	1,5	50	55	90	250	150	75
8.2.25	2,5	60	45	10	250	150	75
8.2.26	3,5	70	35	20	250	150	75
8.2.27	1,5	80	25	30	250	150	75
8.2.28	1,5	90	15	40	150	250	75
8.2.29	2,5	15	55	80	150	250	75
8.2.30	3,5	25	5	70	150	250	75

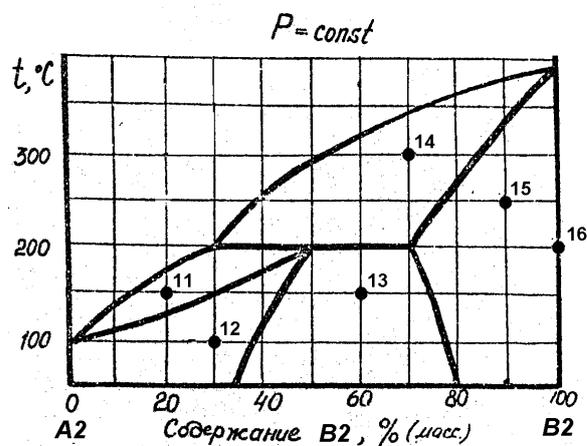
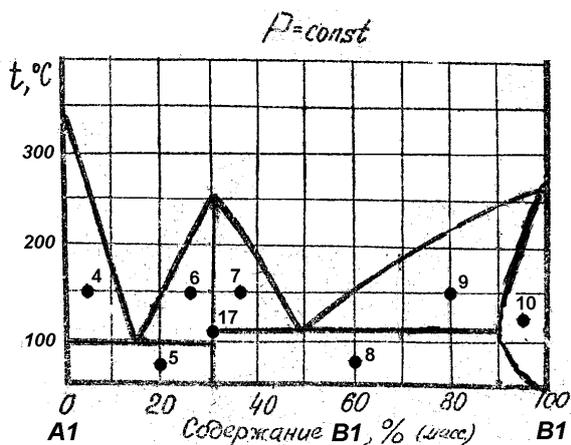
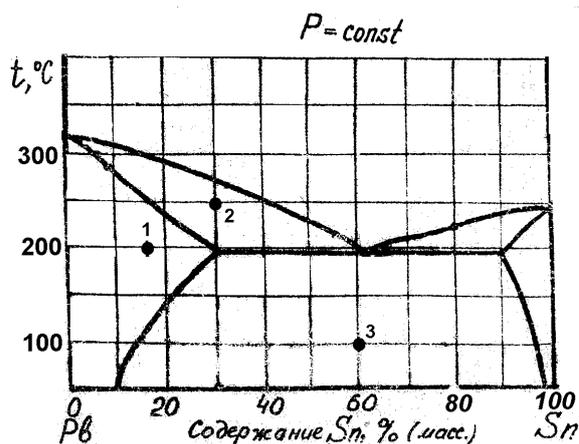
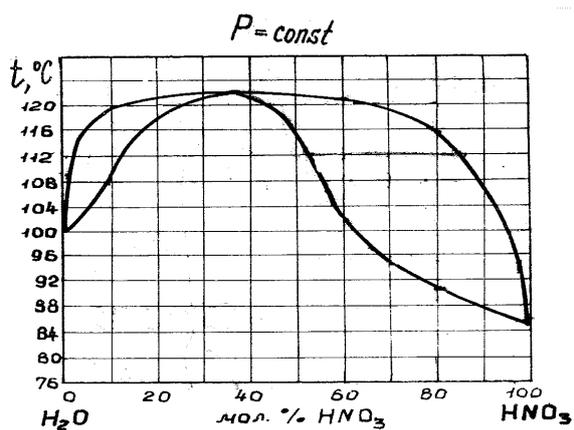


Рисунок 8.2.14 - Диаграмма «температура кипения – состав»

9. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Рассматриваемые в предыдущих разделах настоящего пособия константа равновесия, а также другие термодинамические параметры определяют только возможное конечное состояние системы. Изучением же того, каким способом и за какое время рассматриваемая система может достичь этого состояния, занимается химическая кинетика.

В данном разделе химии рассматривается влияние на скорость протекания химических реакций таких факторов, как концентрация реагирующих веществ, температура, давление, тип системы (*гомогенная или гетерогенная*), тип катализатора и т.д. Причем, есть не так уж мало систем, которые являются принципиально неравновесными – как например, в случае биологических систем (*которые по достижении ими состояния равновесия просто перестают быть живыми*), старения некоторых полимерных материалов и т.п.

Скорость химической реакции равна изменению количества вещества или его концентрации в единицу времени. При этом, в качестве вещества, по изменению количества которого судят о скорости химической реакции, может быть выбран любой из её реагентов (*зная количество которого в любой момент времени, количества всех других реагентов можно легко определить, зная их начальные значения и общее уравнение реакции – как описано, например, в приложении 5*). Но для сопоставимости данных, необходимо всегда оговаривать по какому из реагентов рассчитывается скорость реакции.

Различают среднюю и истинную скорости реакции.

При этом, например, для реакции: $aA + bB \rightarrow eE + fF$ (9.1)
средняя скорость прямой реакции может быть выражена с использованием исходного реагента как:

$$V_{\text{ср}} = -\frac{C_2(A) - C_1(A)}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C(A)}{\Delta \tau}, \quad (9.2)$$

а с использованием продукта реакции как:

$$V_{\text{ср}} = \frac{C_2(F) - C_1(F)}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C(F)}{\Delta \tau}, \quad (9.3)$$

где $C_1(A)$ и $C_2(A)$ – концентрации реагента A в моменты времени τ_1 и τ_2 ,
 $C_1(F)$ и $C_2(F)$ – концентрации реагента F в моменты времени τ_1 и τ_2 .

Истинной скоростью реакции (V) называется первая производная от концентрации по времени. Это тот предел, к которому стремится средняя скорость реакции при $\Delta \tau \rightarrow 0$. Истинная скорость реакции также может быть выражена как по исходным веществам, так и по продуктам реакции. При этом, поскольку скорость реакции всегда величина положительная, то

если она выражается через реагент, концентрация которого уменьшается в ходе реакции, в уравнение добавляют знак минус. Так например, применительно к реакции (9.1):

$$V_{\text{И}} = -dC(A)/d\tau, \quad V_{\text{П}} = dC(E)/d\tau. \quad (9.4)$$

Зависимость скорости гомогенных химических реакций от концентрации выражается «законом действующих масс», который гласит, что при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в некоторых степенях (*называемых частными порядками реакции*).

В общем виде, для реакции, выражаемой уравнением (9.1):

$$V_{\text{И}} = k_{\text{И}} \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}, \quad V_{\text{П}} = k_{\text{П}} \cdot C_E^{n_E} \cdot C_F^{n_F}, \quad (9.5)$$

где $k_{\text{И}}$ и $k_{\text{П}}$ – константы скорости реакции по исходным веществам и продуктам (*индивидуальны для каждой реакции; не зависят от концентрации и времени протекания реакции; но зависят от температуры, а также присутствия и вида катализаторов*);

n_A, n_B, n_E, n_F – частные порядки реакции по веществам A, B, E и F (*эмпирически подбираемые так, чтобы уравнение (7.5) лучше всего описывало экспериментально полученную зависимость скорости реакции от концентраций реагентов, называемую кинетическим уравнением реакции*).

При этом сумма всех частных порядков в кинетическом уравнении реакции называется общим порядком реакции ($n_{\Sigma} = n_A + n_B + n_E + n_F$).

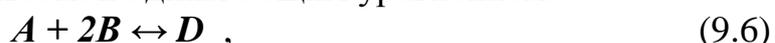
Реакции, протекающие в одну стадию, называются элементарными реакциями. Общий порядок таких реакций равен их молекулярности.

А последняя, в свою очередь, равна общему количеству частиц, участвующих в элементарном акте такой реакции, и может принимать лишь значения, равные: 1 (*реакции разложения*), 2 или 3. Элементарные реакции с большей молекулярностью не встречаются – так как очень мала вероятность одновременного нахождения в одном месте 4-х и более нужных для взаимодействия частиц (*молекул, ионов, радикалов*).

Однако, на практике, большинство химических реакций являются сложными – представляя собой совокупность нескольких разных элементарных реакций (*называемых, в этом случае элементарными стадиями*), протекающих последовательно или параллельно друг другу.

Но если в сложной реакции есть элементарная стадия, скорость которой существенно меньше остальных стадий – то эта стадия называется лимитирующей и определяет как общий вид кинетического уравнения, так и скорость всей сложной реакции, протекающей с её участием.

В качестве примера, напишем выражения для скорости сложной гомогенной реакции, описываемой одним общим уравнением:



но меняющей (в зависимости от условий проведения данной реакции) свою лимитирующую стадию.

Таблица 9.1. – Скорость реакции для уравнений лимитирующей стадии

№	уравнение лимитирующей стадии	скорость прямой реакции	скорость обратной реакции
1	$A + B \leftrightarrow 2F$	$V_{\text{пн1}} = -k_{\text{пн1}} \cdot C_A \cdot C_B,$ $V_{\text{пн1}} = k_{\text{пн1}} \cdot C_F^2$	$V_{\text{оп1}} = k_{\text{оп1}} \cdot C_{A0} \cdot C_{B0},$ $V_{\text{оп1}} = -k_{\text{оп1}} \cdot (-C_F)^2$
2	$2F + B \leftrightarrow D$	$V_{\text{пн2}} = -k_{\text{пн2}} \cdot C_B \cdot (-C_F)^2,$ $V_{\text{пн2}} = k_{\text{пн2}} \cdot C_D$	$V_{\text{оп2}} = k_{\text{оп2}} \cdot C_F^2 \cdot C_{B0},$ $V_{\text{оп2}} = -k_{\text{оп2}} \cdot C_{D0}$
3	$2F + B^* \leftrightarrow D$	$V_{\text{пн3}} = -k_{\text{пн2}} \cdot C_B^0 \cdot (-C_F)^2,$ $V_{\text{пн3}} = k_{\text{пн2}} \cdot C_D$	$V_{\text{оп3}} = k_{\text{оп2}} \cdot C_B^0 \cdot C_F^2,$ $V_{\text{оп3}} = -k_{\text{оп2}} \cdot C_{D0}$

Здесь B^* – вещество B , взятое в значительном избытке по отношению к остальным реагентам;

$V_{\text{пн}i}$ ($k_{\text{пн}i}$) и $V_{\text{пн}i}$ ($k_{\text{пн}i}$) – скорости (константы скорости)

i -ой прямой реакции по исходным реагентам и по продуктам;

$V_{\text{оп}i}$ ($k_{\text{оп}i}$) и $V_{\text{оп}i}$ ($k_{\text{оп}i}$) – скорости (константы скорости)

i -ой обратной реакции по исходным реагентам и по продуктам;

$V = dx / d\tau$ (где x – глубина превращения); $C_F = 2x$;

$C_A = C_A^0 - x$, $C_B = C_B^0 - 2x$, $C_D = C_D^0 + x$ – концентрации реагентов A , B и D для прямой реакции (определяются по уравнению 9.6);

$C_{A0} = C_A^0 + x$, $C_{B0} = C_B^0 + 2x$, $C_{D0} = C_D^0 - x$ – концентрации реагентов A , B и D для обратной реакции (определяются по уравнению 9.6);

C_A^0 , C_B^0 , C_D^0 – начальные концентрации реагентов A , B и D .

В выражении для скорости гетерогенной реакции не указывают концентрацию вещества, находящегося в более конденсированной фазе (твёрдая – по отношению к жидкости или газу; или жидкая – по отношению к газу).



В тоже время, скорость таких гетерогенных реакций сильно зависит от площади границы раздела фаз (на поверхности которых эти реакции и протекают). В частности, чем больше измельчена твёрдая фаза, тем активней идёт реакция с её участием. Кроме того, при уменьшении общего количества твёрдого реагента в системе достаточно значительно может меняться и площадь поверхности, отделяющей его от других реагентов – из-за чего будет уменьшаться с течением времени и скорость реакции,

протекающей в рассматриваемой системе. Для учёта этого, в более точном виде уравнение (9.7) следует записать как:

$$V = -k_2 \cdot (P_{O_2})^n \cdot S_{Al} \quad , \quad (9.8)$$

где S_{Al} – площадь поверхности, отделяющей кристаллический алюминий от остальной реакционной системы.

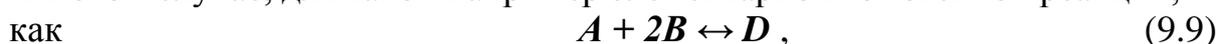
Также скорость гетерогенных реакций может лимитироваться скоростью подвода или отвода реагентов к границе раздела фаз, на которой протекает реакция.

На основе уравнений типа (9.4) и (9.5), путём разделения переменных в уравнении (9.4) и интегрирования обеих частей, можно получить зависимость концентраций реагентов от времени протекания реакции. На основе такой зависимости можно вычислять время протекания реакции до достижения определённой концентрации реагента. Подобные расчеты важны с практической точки зрения (*так как дают возможность определять характеристики технологического режима химического производства*). Однако, при их выполнении следует учитывать близость расчетных концентраций к равновесным значениям, определяемым по константе равновесия (*см. предыдущий раздел*).

Так, если система достаточно далека от своего конечного равновесного состояния – в ней преобладает только та реакция (*прямая или обратная*), которая приближает рассматриваемую систему к состоянию равновесия – учётом скорости коей и можно ограничиться при расчете.

Если же система близка к состоянию равновесия – необходимо учитывать одновременное протекание в ней как прямой, так и обратной реакций.

И в этом случае, для такой например элементарной гомогенной реакции,



суммарная скорость $V_{\Sigma} = dx/d\tau = V_{\Pi} - V_{\text{O}} = k_1 \cdot (C_{D+x}^0) - k_2 \cdot (C_{A-x}^0) \cdot (C_{B-2x}^0)^2$
 где $V_{\Pi} = k_1 \cdot C_D = k_1 \cdot (C_{D+x}^0)$ и $V_{\text{O}} = k_2 \cdot C_A \cdot C_B^2 = k_2 \cdot (C_{A-x}^0) \cdot (C_{B-2x}^0)^2$ – скорости прямой и обратной реакций, x – глубина превращения, C_A^0, C_B^0, C_D^0 – начальные концентрации реагентов A, B и D .

В случае, когда скорость реакции зависит от концентрации только одного из веществ, для реакций 1-го порядка зависимость концентрации реагента (C) от времени протекания реакции (τ) может быть выражена следующим образом:

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau \quad , \quad (9.10)$$

а для реакций других порядков: $C^{1-n} = C_0^{1-n} + (n-1) \cdot k\tau \quad , \quad (9.11)$

где n – порядок реакции, C_0 – концентрация реагента до начала реакции.

При этом, уравнение (9.11) справедливо также и для реакций дробных порядков. А частные случаи этого уравнения будут выглядеть как:

$$1/C - 1/C_0 = k\tau \quad (\text{для реакций 2-го порядка}) \quad , \quad (9.12)$$

$$1/C^2 - 1/C_0^2 = 2k\tau \quad (\text{для реакций 3-го порядка}) \quad . \quad (9.13)$$

Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант–Гоффа, в соответствии с которым повышение температуры на каждые 10°C увеличивает скорость реакции в 2÷4 раза. Математически это выражается как:

$$\gamma^m = k_2 / k_1 \quad , \quad (9.14)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 ; $\gamma=2\div4$ – температурный коэффициент скорости реакции; $m=(T_2-T_1)/10$.

Таким образом, если $\gamma=3$ – то при любом повышении температуры на 20 градусов, константа скорости реакции возрастает в 9 раз ($m=2$). А при одинаковых исходных концентрациях реагентов в те же 9 раз возрастает и сама скорость такой реакции.

Более строго зависимость константы скорости реакции (k) от температуры (T) может быть выражена формулой Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - E_A / (RT) \quad , \quad (9.15)$$

где E_A – энергия активации (*приблизленно равная превышению средней энергии активированного комплекса над средним уровнем энергии исходных веществ*), а A – безразмерная величина, определяющая вероятность встречи нужных для реакции частиц (*молекул, ионов, радикалов*) в одной точке пространства. Причем, для простых реакций последняя величина может быть определена как $A=\Phi_c Z$, где Z – общее число столкновений молекул исходных реагентов в рассматриваемой системе, а Φ_c – стерический фактор, учитывающий взаимную ориентацию сталкивающихся молекул.

Уравнения Вант–Гоффа и Аррениуса применимы для элементарных реакций и для сложных реакций, сохраняющих одну лимитирующую стадию на всём расчетном температурном интервале. Если же лимитирующая стадия на температурном интервале изменяется – то необходимо рассматривать эти уравнения применительно к двум (*или более*) интервалам.

При этом, для практических расчетов уравнение Аррениуса удобно представлять в виде:

$$\ln(k_2/k_1) = (E_A/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) \quad , \quad (9.16)$$

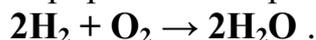
где k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 .

Значительное влияние на скорость реакции оказывает также применение катализаторов (веществ, которые влияют на скорость реакции, но в процессе реакции не расходуются). При этом положительный катализ приводит к увеличению скорости реакции, а отрицательный (называемый ещё *ингибированием*) – к уменьшению.

Катализ – высокоэффективный метод интенсификации промышленных химических процессов. Но он изменяет в равной степени скорости как прямой, так и обратной реакций. Т.е. влияет только на время достижения системой состояния химического равновесия, не смещая само это равновесие. Поэтому катализ применим только к тем реакциям, для которых изменение энергии Гиббса при заданных изобарно-изотермических условиях отрицательно.

Однако, катализаторы часто действуют избирательно (*селективно*) – ускоряя лишь какую-либо одну из термодинамически возможных реакций. Кроме того, активность катализатора может быть повышена с помощью специальных добавок – промооторов.

Важность для химии, в целом, кинетического фактора и присутствия катализаторов можно проиллюстрировать на примере известной реакции:



Несмотря на весьма большую величину константы равновесия, при нормальных условиях эта реакция практически не идёт. В тоже время, при изменении этих условий или в присутствии катализатора («губчатой» платины) та же самая реакция начинает происходить настолько бурно, что приводит к взрыву.

Различают также гомогенный и гетерогенный катализ. Гомогенный катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами. При этом, за счёт образования промежуточных соединений катализатора с реагентами во всём объёме системы, у ускоряемой реакции энергия активации уменьшается (*а у замедляемой – наоборот, увеличивается*).

В тоже время, гетерогенный катализатор образует в системе самостоятельную фазу, на поверхности которой и протекает взаимодействие (как в случае «губчатой» платины в вышерассмотренной реакции). И в этом случае, скорость реакции может увеличиваться, в том числе, за счёт увеличения вероятности встречи реакционноспособных частиц друг с другом (*поскольку это будет происходить уже не во всём объёме реакционной смеси, а только на поверхности катализатора*) и правильной их ориентации при такой встрече.

Кроме того, в отдельный класс выделяют биологические катализаторы (иначе, *ферменты или энзимы*) – классификации и механизмам действия которых посвящены многие разделы биохимии.

Отдельного рассмотрения требуют также такие типы реакций как.

1. Автокаталитические реакции – катализатором в которых выступает один из продуктов реакции (*вследствие чего, скорость такой реакции не*

уменьшается, как обычно, по мере её протекания, а наоборот, увеличивается).

2. Фотохимические реакции – инициируемые при поглощении исходными веществами квантов света или других видов электромагнитного излучения.

3. Цепные реакции. В последних первичный элементарный акт реакции инициирует множество вторичных актов. Те, в свою очередь, инициируют ещё больше третичных элементарных актов реакции. И так продолжается до тех пор, пока не происходит «обрыв цепи».

Кроме того, практический интерес в сложных реакциях нередко представляют вещества, образующиеся на их промежуточных стадиях, а не при достижении конечного равновесия (см. рис.9.1). И в этом случае, особенно важными являются расчёт и поддержание строго определённого времени протекания реакции. Для чего, при организации непрерывного технологического процесса, используются реакторы вытеснения (где перемешивание реакционной смеси по длине реактора отсутствует, и соответственно, имеет место градиент концентраций реагентов в этом направлении) и смешения (где концентрации реагентов по всему объёму реактора одинаковы) (см. рис.9.2).

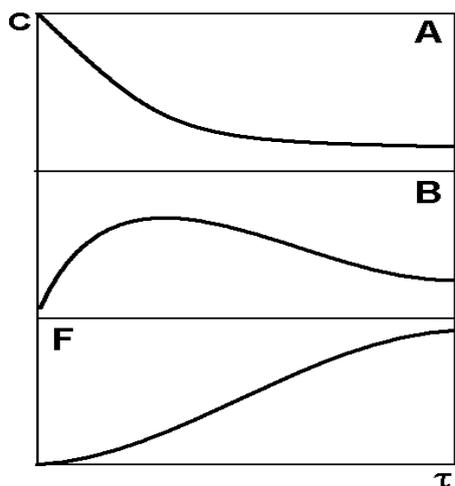


Рисунок 9.1 - Зависимости концентраций реагентов (С) от времени протекания (τ) сложной реакции вида: $A \rightarrow B \rightarrow F$.

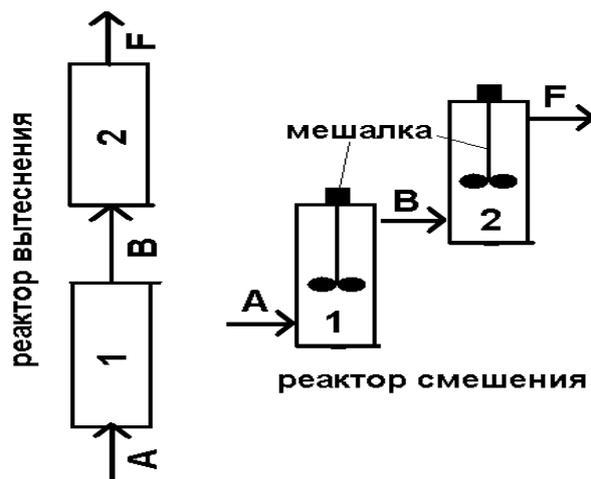


Рисунок 9.2 - Схема получения промежуточного и конечного продуктов сложной реакции вида $A \rightarrow B \rightarrow F$ с помощью системы из двух реакторов вытеснения или смешения.

В случае, когда скорость реакции зависит от концентраций более чем одного реагента, часто вводится понятие глубины превращения (x) данной реакции. Так например, для элементарной реакции: $D + 2B = F$ (9.17) (скорость которой можно определить как $dx/d\tau = -k \cdot C_A \cdot C_B^2$) общее интегральное уравнение зависимости x от времени протекания данной реакции (τ) можно выразить как:

$$(k/V) \int_0^{\tau} d\tau = \int_0^x dx / ([n_{0,D}-x] \cdot [n_{0,B}-2x]^2), \quad (9.18)$$

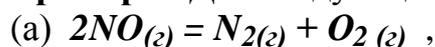
где $n_{0,D}$ и $n_{0,B}$ – мольные количества реагентов **D** и **B** до начала реакции;
 V – общий объем реакционной смеси, выраженный в литрах;
 $C_A=(C_{0,A}-x)/V$ и $C_B=(C_{0,B}-2x)/V$ – молярные концентрации реагентов **D** и **B** в момент времени τ .

А если рассматриваемая реакция является автокаталитической; и в системе, где она протекает, вещество **D** взято в избытке – вышеприведенное уравнение преобразуется к виду:

$$(k/V) \int_0^{\tau} d\tau = \int_0^x dx / ([n_{0,F}+x] \cdot [n_{0,B}-2x]^2) \quad (9.19)$$

И в заключение рассматриваемой темы приведем примеры выполнения заданий. Используемые в заданиях и примерах реакции являются сложными (в том смысле, что состоят из нескольких элементарных стадий). Тем не менее, для упрощения предлагается написать выражения для скорости реакции в соответствии с законом действующих масс – как для элементарных реакций.

Примеры. Для следующих уравнений реакций:



- 1) указать тип реакции (*гомогенная или гетерогенная*);
- 2) написать выражения для скорости прямой и обратной реакции;
- 3) вычислить во сколько раз увеличивается скорость прямой реакции при увеличении концентрации первого реагента в 3 раза.

Решение: 1) Если реакция гомогенная (*одна газообразная фаза*),

то $\vec{V} = \vec{k} \cdot [NO]^2$ и $\overleftarrow{V} = \overleftarrow{k} \cdot [N_2] \cdot [O_2]$. Таким образом, если считать, что концентрация первого реагента x , то после увеличения в 3 раза эта концентрация составит $3x$. При этом, $\frac{\vec{V}_2}{\vec{V}_1} = \frac{\vec{k} \cdot (3x)^2}{\vec{k} \cdot x^2} = 9$ – т.е. скорость

прямой реакции увеличится в 9 раз;

2) Если реакция гетерогенная (*две фазы, одна – газообразная, вторая – твердая*), то $\vec{V} = \vec{k} \cdot [CH_4]^2$ и $\overleftarrow{V} = \overleftarrow{k} \cdot [C_3H_8]$.

Таким образом, если считать, что концентрация первого реагента x , то после увеличения в 3 раза эта концентрация составит $3x$.

При этом,
$$\frac{\vec{V}_2}{\vec{V}_1} = \frac{\vec{k} \cdot (3x)^2}{\vec{k} \cdot x^2} = 9$$
 – т.е. скорость такой реакции в прямом направлении также увеличится в 9 раз.

Задания для тестирования 9.01(1) ... 9.30(1)

На основании заданного уравнения реакции:

1. Указать тип реакции (*гомогенная или гетерогенная*);
2. Написать выражение для скорости прямой и обратной реакции;
3. Вычислить во сколько раз увеличивается скорость прямой реакции при увеличении концентрации первого реагента в 2 раза.

Уравнение реакции взять из предыдущего задания. При этом заданию 9.01 должно соответствовать уравнение задания 8.01, заданию 9.02 – уравнение задания 8.02 и т.д.

Задания для тестирования 9.01(2) ... 9.30(2)

Для заданной реакции (*см. таблицу, где «т» обозначает твёрдое состояние вещества*) определить частные и общие порядки по продуктам и исходным веществам – при условии, что рассматриваемая реакция далека от состояния равновесия; идёт в одну стадию; при постоянном объёме; и скорость подвода и отвода реагентов к границе раздела фаз существенно больше скорости самой реакции. Записать общие дифференциальные уравнения скоростей прямой и обратной реакции от мольных концентраций реагентов. Зная, что для той из реакций, скорость которой зависит от концентрации только одного реагента (*которая исходно была равна 0.1 М*), константа скорости $k=0.15$ (мин⁻¹) – написать общее интегральное уравнение зависимости скорости этой реакции от мольной концентрации реагента; определить, за какое время количество этого реагента изменится на 30 %; а также какое количество этого реагента в системе будет через 20 минут после начала реакции.

Таблица 9.2 – Уравнения реакции

номер задания	уравнение реакции	номер задания	уравнение реакции	номер задания	уравнение реакции
9.01	$A+B=C_T+2D$	9.11	$A_T+B=C_T+2D$	9.21	$A+B=C_T+2D$
9.02	$2A+C_T=3D$	9.12	$A+2C_T=3D_T$	9.22	$2A+C_T=D$
9.03	$A+2B=C+D_T$	9.13	$A+2B=C_T+D$	9.23	$A+2B_T=C+D$
9.04	$A+B_T+C=2D$	9.14	$A+B_T+C=2D$	9.24	$A+B+C=2D_T$
9.05	$A=B_T+2C$	9.15	$A=B_T+2C$	9.25	$A=B_T+2C$

9.06	$2A=B+2C_T$	9.16	$2A=B+2C_T$	9.26	$2A=B+2C_T$
9.07	$2A+B=C_T+2D$	9.17	$2A+B=C_T+2D$	9.27	$2A+B_T=C+2D_T$
9.08	$A+B_T+2C=3D$	9.18	$A+2B_T+2C=D$	9.28	$A+2B_T+2C=D$
9.09	$A+B=C+D_T$	9.19	$A+B=C+D_T$	9.29	$A+B=C+D_T$
9.10	$A+2B=2C_T+D$	9.20	$A+2B=2C_T+D$	9.30	$A+2B=2C_T+D$

Пример решения, применительно к условиям заданий 9.01(2) ... 9.30(2).

Пусть дана реакция: $2A = B + 2D_T$.

Частные порядки по реагентам: А – второй, В – первый.

Общие порядки: по исходным веществам – второй, по продуктам – первый.

Общие дифференциальные уравнения зависимости скорости реакции от молярных концентраций реагентов:

для прямой реакции $V = \partial C / \partial \tau = -k_1 C_A^2 = k_2 C_B$, для обратной реакции $V = \partial C / \partial \tau = -k_3 C_B = k_4 C_A^2$.

Общие интегральные уравнения зависимости скорости реакции от молярных концентраций реагентов:

для прямой реакции $1/C_A - 1/C_{0,A} = k_1 \tau$,

для обратной реакции $\ln[C_{0,B} / C_B] = k_3 \tau$.

Определяем для прямой реакции время, за которое количество реагента А изменится на 30 % : $C_A = 0.1(1-0.3) = 0.07$ М;

$1/C_A - 1/C_{0,A} = 1/0.07 - 1/0.1 = 4,286 = 0.15\tau \Rightarrow \tau = 4,286/0.15 = 28.57$ мин.

Определяем для обратной реакции время, за которое количество реагента В изменится на 30 %: $C_B = 0.1(1-0.3) = 0.07$ М;

$\ln[C_{0,B} / C_B] = \ln(0.1/0.07) = 0.357 = 0.15\tau \Rightarrow \tau = 0.357/0.15 = 2.38$ мин.

Определяем для прямой реакции концентрацию реагента А в системе через 20 минут: $1/C_A = k\tau + 1/C_{0,A} = 0.15 \times 20 + 1/0.1 = 13 \Rightarrow C_A = 1/13 = 0.077$ М.

Определяем для обратной реакции концентрацию реагента В в системе через 20 минут: $\ln C_B = \ln C_{0,B} - k\tau = \ln 0.1 - 0.15 \times 20 = -5.3 \Rightarrow C_B = 0.005$ М.

Пример реальных расчетов по химической кинетике приведен в приложении 5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аналитическая химия. Т.2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа / Под ред. Л.Н. Москвина. - М.: Академия, 2008. -302 с.
2. Афанасьев, Б.Н. Физическая химия / Б.Н. Афанасьев., Ю.П. Акулова. - СПб.: Лань, 2012. -464 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 2002.
4. Химия / Л.Н. Блинов, М.С. Гутенев, И.Л. Перфилова и др. - СПб.: Лань, 2012.
5. Буданов, В.В. Химическая кинетика / В.В. Буданов, Т.Н. Ломова, В.В. Рыбкин. - СПб.: Лань, 2014. -284 с.
6. Васюков, А.Н. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии / А.Н. Васюкова, О.П. Задачаина, Н.В. Насонова. - СПб.: Лань, 2014. -140 с.
7. Гельфман, М.И. Химия / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. - СПб.: Лань, 2003.
8. Практикум по коллоидной химии / М.И. Гельфман, Н.В. Кирсанова, О.В. Ковалевич, О.В. Салищева. - СПб.: Лань, 2005. -256 с.
9. Гельфман, М.И., Коллоидная химия / М.И. Гельфман О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. - СПб.: Лань, 2010.
10. Глинка, Н.Л. Общая химия. -Л.: Химия, 1985. -704с.
11. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие/ под ред. В. А. Рабиновича, Х. М. Рубиной. — М.:Интеграл-Пресс, 2008. — 240 с.
12. Гороновский, И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. - Киев.: Наукова думка, 1987.
13. Дибров, И.А. Неорганическая химия. - СПб.: Лань, 2001.
14. Егоров, В.В. Неорганическая и аналитическая химия / В.В. Егоров, Н.И. Воробьева, И.Г. Сильвестрова - СПб.: Лань, 2014. -143 с.
15. Захарова, И.М. Лабораторный практикум по курсу «Физико–химия полимеров» / И.М. Захарова, А.К. Кузнецов - Иваново: ИГХТУ, 2007. -98 с.
16. Коровин, Н.В. Общая химия. - М.: Высшая школа, 2006. -558 с.
17. Равдель, А.А., Краткий справочник физико–химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарева. - СПб.: Иван Федоров, 2002.
18. Салем, Р.Р. Физическая химия. Термодинамика. - М.: Физматлит, 2004. -350 с.
19. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. - М.: Высшая школа, 2001.
20. Суворов А.В., Общая химия / А.В. Суворов, А.Б. Никольский. - СПб.: Химия, 1997.
21. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 2004.
22. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии. -СПб.: Лань, 2010. - 412 с.

Электронные ресурсы:

e-library.ru, e.lanbook.com, nglib.ru, xumuk.ru

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА (ПСМ)

Ia	I	H ¹	1,0079	IIa		IIIa		IVa		Va		VIa		VIIa	(H)	VIII	He ²	4,003			
		Li ³	6,941																Be ⁴	9,012	Ne ¹⁰
II		Na ¹¹	22,989	IIIa		IVa		Va		VIa		VIIa		VIII		Ne ¹⁸	20,18				
		K ¹⁹	39,10															Ca ²⁰	40,08	N ⁷	14,01
III		Mg ¹²	24,31	IIIb		IVb		Vb		VIb		VIIb		VIIIb		Ar ¹⁶	39,95				
		Sc ²¹	44,96															Ti ²²	47,88	V ²³	50,94
IV		Ca ²⁰	40,08	IIIb		IVb		Vb		VIb		VIIb		VIIIb		Ar ¹⁴	39,95				
		K ¹⁹	39,10															Sc ²¹	44,96	Ti ²²	47,88
V		Rb ³⁷	85,47	IIIb		IVb		Vb		VIb		VIIb		VIIIb		Ar ¹³	39,95				
		Sr ³⁸	87,62															Y ³⁹	88,91	Zr ⁴⁰	91,22
VI		Cs ⁵⁵	132,91	IIIb		IVb		Vb		VIb		VIIb		VIIIb		Ar ¹¹	39,95				
		Ba ⁵⁶	137,33															La ⁵⁷	138,91	Hf ⁷²	178,5
VII		Fr ⁸⁷	[223]	IIIb		IVb		Vb		VIb		VIIb		VIIIb		Ar ⁸	39,95				
		Ra ⁸⁸	[226]															Ac ⁸⁹	[227]	Ku ¹⁰⁴	[260]
*		S ¹⁶	32,06	IIIb		IVb		Vb		VIb		VIIb		VIIIb		Ar ⁵	39,95				
		P ¹⁵	30,97															Ge ³²	72,61	As ³³	74,92
				IIIb		IVb		Vb		VIb		VIIb		VIIIb		Ar ³	39,95				
																		Sn ⁵⁰	118,71	Sb ⁵¹	121,76
				IIIb		IVb		Vb		VIb		VIIb		VIIIb		Ar ²	39,95				
																		Pb ⁸²	207,2	Bi ⁸³	208,98

*		S ¹⁶	32,06	P ¹⁵	30,97	Si ¹⁴	28,09	Al ¹³	26,98	P ¹⁵	30,97	S ¹⁶	32,06	Cl ¹⁷	35,45	Ar ¹⁸	39,95

*	Лантаноиды	Ce	140,1	Pr	140,9	Nd	144,2	Pm	[143]	Sm	150,3	Eu	151,9	Gd	157,2	Tb	158,9	Dy	162,5	Ho	164,9	Er	167,3	Tm	168,9	Yb	173,0	Lu	174,9
*	Актиноиды	Th	232,0	Pa	231	U	238,0	Np	[237]	Pu	[244]	Am	[243]	Cm	[247]	Bk	[247]	Cf	[251]	Es	[254]	Fm	[253]	Md	[254]	No	[252]	Lr	[251]

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ УМЕНЬШАЕТСЯ

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

ИОНЫ	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Hg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
OH ⁻		Р	Р	Р	-	Р	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
F ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	М	Р	Р	М	Р	-	М	М	Н	М	М
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Р	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	-	Н	Н	Р	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	Н	М	И	-	Н	-	-	-	М	-	-	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	-	-	Н	Н	-	-	-
SiO ₃ ²⁻	Н	-	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	-	-	-	Н	-	-	-
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р

Р - растворимое (больше 10г на 1000г воды) М - малорастворимое (от 10г до 0,01г на 1000г воды)

Н - нерастворимое (меньше 0,01г на 1000г воды) - вещество разлагается водой или не существует

Термодинамические величины некоторых веществ
при стандартных условиях (298К, 1 атм)

Вещество	$\Delta H_f^{\circ}, 298,$ кДж/моль	$\Delta G_f^{\circ}, 298,$ кДж/моль	$S^{\circ}, 298,$ Дж/(моль·К)
$Al_2O_3 (к)$	-1675,0	-1576,4	50,9
$Al(OH)_3 (к)$	-1275,7	-1139,7	71,1
$BaO (к)$	-556,6	-528,4	70,3
$BaCO_3 (к)$	-1202,0	-1138,8	112,1
$C (графит)$	0	0	5,74
$CO (г)$	-110,5	-137,3	197,4
$CO_2 (г)$	-393,5	-394,4	213,6
$C_2H_2 (г)$	226,8	209,2	200,8
$C_2H_4 (г)$	52,3	68,1	219,4
$CH_4 (г)$	-74,9	-50,8	186,2
$C_2H_6 (г)$	-84,7	-32,9	229,5
$H - C_4H_{10} (г)$	-124,7		310,0
$CaO (к)$	-635,1	-604,2	39,7
$CaCO_3 (к)$	-1206,0	-1128,8	92,9
$Ca_3(PO_4)_2 (к)$	-4125,0	-3339,5	240,9
$CoSiO_3 (к)$	-1579,0	-1435,4	87,5
$CaSO_4 (к)$	-1424,0	-1320,3	105,7
$CuO (к)$	-165,3	-127,2	42,4
$CuCO_3 (к)$	-595,0	-518,0	87,9
$Fe (к)$	0	0	27,2
$FeO (к)$	-263,7	-244,4	58,8
$Fe_2O_3 (к)$	-821,3	-741,0	30,0
$Fe(OH)_3 (к)$	-824,3	-694,6	96,2
$P_2O_5 (к)$	-1548,0	—	140,0

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298,$ кДж/моль	$\Delta G_f^\circ, 298,$ кДж/моль	$S^\circ_{298},$ Дж/(моль·К)
$FeCO_3(к)$	-744,8	-637,9	92,9
$FeCl_3(к)$	-405,0	-336,4	130,1
$FeSO_4(к)$	-922,6	-829,7	107,5
$FeCl_2(к)$	-341,0	-302,1	119,7
$Cl_2(г)$	0	0	223,0
$H_2(г)$	0	0	130,6
$H_2O(г)$	-241,8	-228,8	188,7
$H_2O(ж)$	-285,8	-237,5	70,0
$H_2S(г)$	-20,2	-33,0	205,6
$K_2O(к)$	-361,5	-193,3	87,0
$K_2SO_4(к)$	-1433,4	-1316,4	175,7
$MgO(к)$	-601,2	-569,6	26,9
$Mg(OH)_2(к)$	-924,7	-833,7	63,1
$MgCO_3(к)$	-1096,2	-1029,3	65,7
$NH_3(г)$	-46,2	-16,6	192,5
$NH_4OH(ж)$	-366,7	-263,8	179,9
$Na_2O(к)$	-430,6	-376,6	71,1
$Na_2CO_3(к)$	-1129,0	-1047,7	136,0
$Na_2SO_4(к)$	-1384,0	-1266,8	149,4
$S(ром)$	0	0	31,9
$SO_2(г)$	-296,9	-300,4	248,1
$SO_3(г)$	-395,2	-370,4	256,2
$SiO_2(к)$	-859,3	-803,8	42,1
$ZnO(к)$	-349,0	-318,2	43,5
$ZnSO_4(к)$	-978,2	-871,6	124,6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ

(1) Пусть в закрытой изотермической системе с объёмом 3 литра и $T=500\text{K}$ исходно находились избыток твердого вещества **A** и 4,5 моля газообразного **B**, между которыми протекает реакция



с константой равновесия $K_c = 100 \text{ (моль/л)}^3 = 1 \times 10^{11} \text{ (моль/м}^3)^3$.

Определить K_p и равновесный состав системы.

Решение. Исходная концентрация **B** равна $4,5/3 = 1,5$ (моль/л).

		$2\text{A}_{(к)} + \text{B} = 2\text{E} + 2\text{F}$			
концентрации	исходные	изб.	1,5	0	0
в моль/л	равновесные	изб.	1,5-x	2x	2x

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu} = 1 \times 10^{11} \cdot (8,31 \cdot 500)^3 = 4,15 \times 10^{20} \text{ (Па)}^3$$

где $\Delta\nu = 2+2-1 = 3$ – изменение общего количества молей газообразных веществ в ходе реакции (вычисляемое как разность их стехиометрических коэффициентов), $R = 8.31 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$.

$$K_c = 100 \text{ (моль/л)}^3 = C_E^2 C_F^2 / C_B = (2x)^2 (2x)^2 / (1,5-x) = 16x^4 / (1,5-x),$$

где x – изменение концентрации вещества **B** в ходе реакции,

C_E, C_F, C_B – равновесные концентрации веществ **E, F, B**, соответственно.

Отсюда можно получить уравнение:

$$16x^4 + 100x - 150 = 0 \quad \text{или} \quad 8x^4 + 50x - 75 = 0$$

Если это уравнение трудно решить математически строго – удовлетворяющее ему значение x может быть найдено приблизительно, с заданной точностью, простым подбором значений x . Для этого, в частности, может быть применен метод дихотомии (деления отрезка пополам).

Этот метод заключается в том, что берут крайние границы, в которых может реально существовать x (в нашем случае, при $K_c=100$ в качестве нижней границы можно взять $x_H=0$, а верхняя граница должна удовлетворять условию $x < 1,5$, то есть $0 < x < 1,5$), а также середину задаваемого ими отрезка (в нашем случае, $0,75$).

Затем, при всех этих трёх значениях вычисляется значение последнего уравнения. И отбрасывается x , при котором получилось максимальное значение минимизируемой функции (в нашем случае, $8x^4 + 50x - 75$).

Далее, получившийся в два раза меньший отрезок снова делится пополам. При новом x вычисляется новое значение минимизируемой

функции. И из трёх значений x опять отбрасывается то, которое даёт максимальное значение модуля минимизируемой функции.

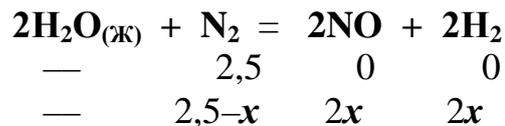
После чего, вычисления повторяются в той же последовательности до тех пор пока длина отрезка существования x , полученного в ходе этих вычислений, не станет меньше необходимой точности определения x (в случае, если требуются две точные значащие цифры, они на верхней и нижней границах отрезка существования x должны совпадать).

В нашем случае $x = 1,185$ моль/л ; $C_B = 1,5 - 1,185 = 0,315$ моль/л;

$C_E = C_F = 2 \cdot 1,185 = 2,370$ моль/л.

Проверка: $8 \cdot 1,185^4 + 50 \cdot 1,185 - 75 = 15,768 + 59,25 - 75 = 0,018$,
что с требуемой точностью близко к нулю.

(2) Если бы в закрытой изотермической системе объёмом 3 литра при $P=1$ атм и $T=333$ К исходно было 2,5 моля азота, вода (находящаяся при данных условиях преимущественно в жидком состоянии) была взята в избытке, и протекала гетерогенная реакция с константой равновесия $K_p=100$



то можно было бы записать: $K_a = K_p = K_c(RT)^{\Delta v} = K_n(RT/V)^{\Delta v}$,

$\Delta v = 2+2-1 = 3$, $K_p = P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2 / P_{\text{N}_2} = 100$,

$K_n = n_{\text{NO}}^2 \cdot n_{\text{H}_2}^2 / n_{\text{N}_2} = (2x)^2 \cdot (2x)^2 / (2,5-x) = 16x^4 / (2,5-x)$.

Откуда можно получить: $K_p = (RT/V)^3 \cdot [16x^4 / (2,5-x)] \Rightarrow$

$100 \cdot (2,5-x) = (8,31 \cdot 333/3)^3 \cdot 16x^4 \Rightarrow 91,8x^4 + x - 2,5 = 0$.

Исходя из чего, $x \approx 0,39$, $n_{\text{NO}} = n_{\text{H}_2} = 2x \approx 0,78$ моль,

$n_{\text{N}_2} = 2,5-x \approx 2,11$ моль.

(3) А если бы в системе, рассматриваемой во 2-м примере, жидкая вода была взята не в избытке, а в количестве 0,5 моль (т.е. в недостатке), то глубину превращения азота в этой системе легко было бы определить, исходя из условия: $0,5-2x = 0 \Rightarrow x = 0,25$.

И после протекания реакции состав рассматриваемой системы

отличался бы от «нормально равновесного»: $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ моль,

$n_{\text{N}_2} = 2,5-0,25 = 2,25$ моль, $n_{\text{NO}} = n_{\text{H}_2} = 2 \cdot 0,25 = 0,5$ моль.

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Пусть, дана реакция $3A = 2B + D$, где все вещества находятся в газообразном состоянии. И по заданию, перед началом реакции в системе содержится только исходное вещество.

Тогда для любого момента времени τ можно записать:

$$P_{\Sigma} = P_A + P_B + P_D = P_0 - 3P_D + 2P_D + P_D$$

где P_{Σ} – общее давление в системе в момент времени τ от начала реакции;

P_0 – давление в системе перед началом реакции;

а P_A , P_B и P_D – парциальные давления веществ A, B и D, соответственно.

Решив это уравнение для каждого момента времени τ от начала реакции (для которого есть данные по P_{Σ}), можно найти:

$$P_D, P_B = 2P_D \text{ и } P_A = P_0 - 3P_D.$$

После чего, пересчитать парциальное давление (P) j -го вещества в его молярную концентрацию (C) можно по формуле:

$$C_j = n_j / V = P_j / (RT),$$

где n_j – количество моль j -го вещества в системе;

V – объем системы в литрах;

T – температура системы в Кельвинах; $R = 8.31$ Дж/(моль·К).

Далее, для определения по полученным данным истинного порядка прямой реакции (l), записываем кинетические уравнения в дифференциальном и интегральном виде для 1-го, 2-го и 3-го порядков реакции: $\partial C / \partial \tau = kC$, $\ln C = \ln C_0 - k\tau$ (при $l=1$),

$$\partial C / \partial \tau = kC^2, 1/C = 1/C_0 + k\tau \text{ (при } l=2),$$

$$\partial C / \partial \tau = kC^3, 1/C^2 = 1/C_0^2 + 2k\tau \text{ (при } l=3),$$

где C_0 – концентрация вещества A до начала реакции,

k – константа скорости реакции.

После чего, вычисляем по вышеприведенным уравнениям значения k для каждого момента времени τ , для которого есть данные по P_{Σ} .

И в качестве истинного порядка реакции выбираем тот, при котором k будет величиной близкой к постоянной.

При этом, однако, нужно учитывать, что на практике такая схема расчетов справедлива лишь для таких сложных (*протекающих в несколько стадий*) реакции, у которых одна из стадий является лимитирующей (*т.е. протекает со скоростью более чем в 10 раз меньшей скорости любой другой стадии рассматриваемой реакции*).

В противном случае, если скорость сложной реакции зависит от концентрации только одного из исходных веществ (*чего можно достичь, например, взяв остальные исходные вещества в значительном избытке*), параметры k и l можно найти, решив относительно них (*например, методом наименьших квадратов*) следующее регрессионное уравнение:

$$C^{1-l} = C_0^{1-l} + (l-1) \cdot k\tau .$$

Затем, для полученного истинного порядка реакции усредняем значения константы скорости реакции по формуле: $k_{cp} = \sum k_i / N$, где k_i определяются в каждый из моментов времени τ , для которого есть данные по P_{Σ} , а N – общее количество усредняемых данных (*для рассматриваемого задания $N=5$*).

После чего, абсолютную (Δk_{cp}) и относительную (ε) ошибку определения k_{cp} находим по следующим формулам:

$$\Delta k_{cp} = \sigma t, \quad \varepsilon = 100 \Delta k_{cp} / k_{cp} (\%),$$

где $\sigma = [\sum (k_i - k_{cp})^2 / (N^2 - N)]^{1/2}$ – дисперсия k_{cp} ,

$t=2.8$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 95% и числа степеней свободы $N=5$.

Далее, какое количество молей исходного вещества прореагирует к моменту времени τ_1 , определяется по формулам: $\ln C_1 = \ln C_0 - k\tau_1$ (при $l=1$) или $C_1^{1-l} = C_0^{1-l} + (l-1) \cdot k\tau_1$ (при $l \neq 1$) и $n = (C_1 - C_0) / V$.

А время, за которое прореагирует $X\%$ исходного вещества, определяется по формулам: $\tau = \ln[1/(1-X/100)] / k$ (при $l=1$)

или $\tau = ([C_0 \cdot (1-X/100)]^{1-l} - C_0^{1-l}) / [(l-1) \cdot k]$ (при $l \neq 1$).

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедру возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедру возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В это время на кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего, профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень.

В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокompозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

С переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедра проводит подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Подготовка включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;
- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения;
- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса;
- Информационно-аналитические системы и комплексы различного профиля, адаптированные под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии и автоматизики.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Практика эксплуатации предприятий ТЭК подтверждает необходимость создания и применения эффективных систем контроля за безопасностью и систем экологического мониторинга.

В связи с этим с 2011 года были разработаны и открыты бакалаврская и магистерская программы по направлению подготовки 241000 " Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии ". Основной целью образовательной магистерской программы "Информационные ресурсосберегающие технологии и экологические аспекты на предприятиях ТЭК" является подготовка высококвалифицированных специалистов, соответствующих современным требованиям к выпускникам вуза, с учетом потребностей рынка труда Санкт-Петербурга и регионов России. Будущие магистры будут способны использовать информационные технологии и математическое моделирование для описания различных физических и физико-химических процессов, для контроля качества продукции нефтепереработки, работать на современном оборудовании в научных, научно-производственных и производственных лабораториях по исследованию выпускаемой продукции и т.д.

Основными направлениями научной деятельности в рамках магистерской программы являются:

- Создание приборов и датчиков физических величин и физико-химических параметров углеводородного сырья и продуктов (в том числе на основе нанотехнологий);
- Разработка приборов для измерения параметров качества нефтепродуктов и пищевых продуктов на основе компьютерных технологий;
- Создание эффективных информационных систем контроля качества продукции и коммерческого учета на предприятиях ТЭК на основе приборов и устройств различного назначения;
- Создание эффективных информационных систем мониторинга безопасности эксплуатации объектов ТЭК.

Подготовка магистров ведется с участием ряда промышленных предприятий, научно-производственных объединений, научно-исследовательских институтов и вузов Санкт-Петербурга, что дает возможность получить отличные знания и неоценимый опыт в различных сферах деятельности: производственной, научно-исследовательской, административной и т.д.

Биотехнология и биоинженерия являются приоритетными направлениями современной науки и промышленного производства. Продукты биотехнологии и биоинженерии востребованы в медицине, фармации, биологии, и других высокотехнологичных отраслях народного хозяйства. Разработка новых источников энергии, создание биосовместимых материалов и синтез биологически активных веществ – главные составляющие этих двух наук и отраслей производства. В частности, интенсивно развиваются производство и применение

ферментов в переработке различных видов сырья и в получении биопрепаратов. Ферментные технологии имеют преимущества с экономической, технологической и экологической точек зрения, поэтому годовой оборот ферментных препаратов составляет десятки миллионов долларов США и он непрерывно растёт. По объёму производства ферментные препараты занимают третье место после аминокислот и антибиотиков. Ферментативные процессы, применяемые в технологиях, аналогичны природным, но они более безопасны и для здоровья человека и для окружающей среды.

Развитие этих отраслей сдерживается недостатком специалистов высшего уровня, подготовленных в области информационного обеспечения и средств измерения живых систем и биологических структур.

Для решения проблемы подготовки магистров на стыке информационных технологий, биологии и инженерии объединены усилия двух кафедр: Кафедра химии и молекулярной биологии ИХиБТ и кафедра ИТТЭК, имеющих опыт подготовки специалистов бакалавров и магистров в информационных технологиях и биотехнологии.

В учебный план предлагаемой программы включены, наряду с общеобразовательными, дисциплины по информационной, биологической, химической, технологической подготовке и ряду других отраслей знаний, необходимых в подготовке специалистов заявленного уровня.

В настоящее время на каф. ИТТЭК под руководством проф. Успенской М.В., ведутся работы по направлениям, связанных с созданием материалов для фармакологии и регенеративной медицины, предметов санитарно-гигиенического назначения, а также биосовместимых и биodeградируемых материалов.

Также на кафедре под руководством проф. Неелова И.М. активно развивается моделирование полимеров и биополимеров, начиная от структуры веществ и физико-химических процессов, протекающих в живых организмах до физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов и биосистем.

Профессорско-преподавательский состав на кафедре насчитывает 18 человек, из них 6 профессоров и докторов наук.

В настоящее время на базе кафедр НИУ ИТМО создан Международный научно-исследовательский институт биоинженерии, возглавляемый проф. М.В. Успенской, что значительно расширяет экспериментальную базу и научный потенциал кафедр и способствует повышению уровня подготовки кадров высшей категории.

В настоящее время на кафедре трудятся 18 преподавателей, шестеро из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

Владимир Станиславович Сибирцев

**Основы электрохимических процессов.
Практикум. Часть 1.**

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно–издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49