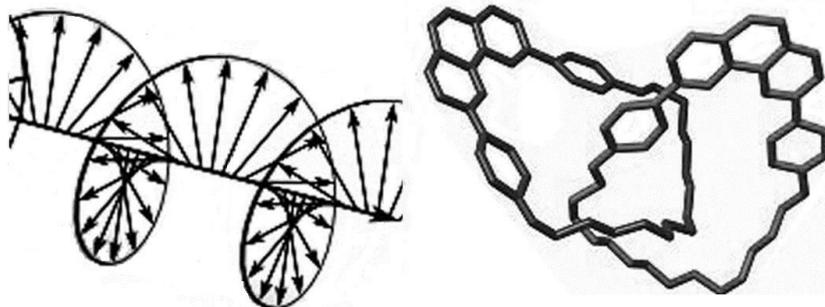
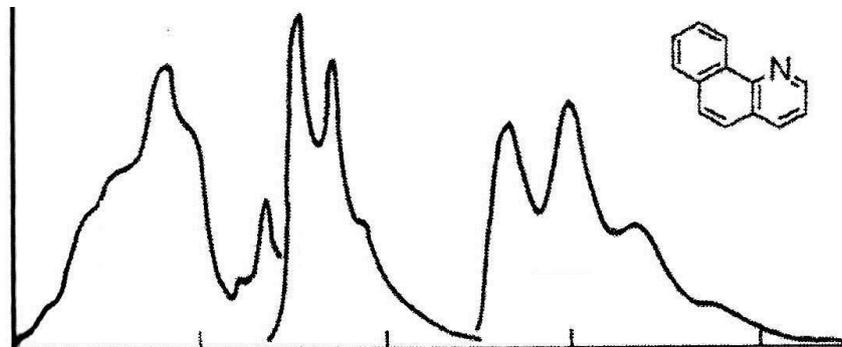


В.С. Сибирцев

**Экспериментальные методы исследования
физико–химических систем**

**Часть 1. Основы теории строения вещества
и физико–химических превращений**

Учебное пособие



**Санкт–Петербург
2016**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

В.С. Сибирцев

**Экспериментальные методы исследования
физико–химических систем**

**Часть 1. Основы теории строения вещества
и физико–химических превращений**

Учебное пособие

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

**Санкт–Петербург
2016**

Сибирцев, В.С. Экспериментальные методы исследования физико–химических систем. Часть 1. Основы теории строения вещества и физико–химических превращений: Учебное пособие. – СПб: Университет ИТМО, 2016. – 78 с.

В целом, данное пособие соответствует программе дисциплины «Экспериментальные методы исследования» для студентов–бакалавров обучающихся по направлению «Техническая физика»; содержит основные теоретические разделы вышеупомянутой дисциплины; примеры решения типовых задач, тестовые задания, справочные данные; а также описание лабораторных работ к данным разделам; и предназначено для самостоятельной работы студентов по дисциплине Б.3.1.11.

При этом в настоящей части данного пособия рассмотрены основы современной теории строения вещества и физико–химических превращений, протекающих в одно- и многокомпонентных системах, включающих различные вещества и материалы – которые являются базисом для понимания принципов действия практически всех экспериментальных методов исследования, которые будут рассматриваться в следующих частях данного пособия.

Рекомендовано к печати Ученым советом Университета ИТМО, протокол № 2 от 25.01.2016 года



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, 2016

© В.С. Сибирцев, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Строение атомов	5
2. Строение молекул и типы химических связей	8
3. Молекулярные растворы	24
4. Дисперсные системы	28
5. Концентрационные расчеты	30
6. Основы химической термодинамики	36
7. Основы химии равновесных систем	43
8. Основы химической кинетики	48
Список литературы	58
Приложение 1. Периодическая система элементов Д.И.Менделеева (ПСМ) .	60
Приложение 2. Таблица электроотрицательности химических элементов .	61
Приложение 3. Таблица растворимости и ряд напряжений металлов	62
Приложение 4. Термодинамические величины некоторых веществ при стандартных условиях	63
Приложение 5. Определение равновесного состава системы	65
Приложение 6. Расчет кинетических характеристик химических реакций . .	67
О кафедре ИТТЭК Университета ИТМО	75

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Экспериментальные методы исследования» является важной составляющей в системе знаний, умений и навыков, которые необходимо получить студентам–бакалаврам специальности 16.03.01.

В результате её освоения студенты должны получить теоретическое и практическое представление об основных современных методах экспериментальных исследований, включая:

- основы современной теории строения вещества и физико–химических превращений, протекающих в одно- и многокомпонентных системах, включающих различные вещества и материалы (*включая представления о строении атомов, молекул и их агрегатов; об основных типах внутри- и межмолекулярных химических связей; о строении и основных свойствах молекулярных и коллоидных растворах; об основах химической термодинамики, химии равновесных систем и химической кинетики и т.п.*);

- основы количественного и качественного химического анализа;

- основные современные способы пробоподготовки, применяемые в физико–химическом анализе (*включая специфическую и неспецифическую сорбцию, фильтрацию, минерализацию, упаривание, седиментацию, сепарацию, перегонку, ректификацию, экстракцию, перекристаллизацию, хроматографическое и электрофоретическое разделение и т.п.*);

- основные оптические методы, применяемые в современных экспериментальных исследованиях (*включая атомно–адсорбционную и атомно–эмиссионную спектроскопию, молекулярную адсорбционную фотометрию в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра; люминесцентный анализ; спектроскопию внутреннего отражения и комбинационного рассеяния; рефрактометрию; турбидо- и нефелометрию; различные виды поляриметрии, микроскопии и т.п.*);

- основные электрохимические методы, применяемые в современных экспериментальных исследованиях (*включая потенциометрию, вольтамперометрию, кондуктометрию, кулонометрию, масс–спектрометрию и т.п.*);

- другие современные экспериментальные методы физико–химического анализа (*включая реометрию, радиометрию, ядерно–магнитный и парамагнитный резонанс, диэлектрическую спектроскопию, атомно–силовой, элементный рентгено–флуоресцентный и рентгено–структурный анализ; различные биохимические и биологические методы исследования и т.п.*).

При этом студенты должны научиться:

- формулировать и трактовать основные законы и понятия экспериментального физико–химического анализа;

- понимать сущность основных процессов и устройство приборов, используемых в настоящее время в экспериментальном физико–химическом анализе;

- практически осуществлять различные виды физико–химического анализа и грамотно интерпретировать получаемые при этом результаты.

1. СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Предметом химии является рассмотрение строения и свойств всех возможных веществ, а также 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 всём их известном нам к настоящему времени многообразии периодической системой Д.И. Менделеева (ПСМ) (см. приложение I).

В химических реакциях происходит только перегруппировка таких атомов. В ходе химической реакции 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, $1,7 \cdot 10^{-24}$ грамма. Этому же числу равна, приблизительно, одна относительная единица массы, в которых выражается атомная масса (Mr) любого элемента в ПСМ.

При этом применительно к изотопу, Mr показывает суммарное количество протонов и нейтронов в ядре атома. А дробные значения Mr , 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 $9,1 \times 10^{-28}$ грамм (*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.

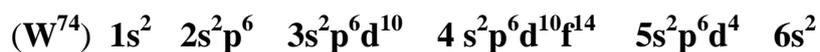
Однако реакционноспособными из них являются только так называемые «внешние» электроны (*обладающие наибольшей энергией и слабее всего связанные с ядром своего атома*), которых, как правило, не бывает более 8-и.

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 (6x2 + 4x6 + 2x10+1x4 + 1x14)

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, приведённый 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» электронов с одного подуровня на другой (наблюдающийся, в частности, у d и f химических элементов с переменной валентностью).

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 I), 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.

(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.

При этом, атомы типичных металлов и их сплавов в твёрдом состоянии формируют единый кристалл, как правило, за счёт так называемой металлической связи, которая обобществляет всё множество участвующих в ней электронов между всеми атомами кристалла. И этот «электронный газ», в частности, способен хорошо проводить электрический ток.

В случае большой разности в электроотрицательности атомов, входящих в состав молекулы (*или иначе, их «средстве к электронам», увеличивающемся в таблице Менделеева, как правило, с увеличением номера столбца и уменьшением номера строки*), между этими атомами образуется так называемая ионная связь – при которой электрон атома с меньшей электроотрицательностью полностью переходит к атому с большей электроотрицательностью. После чего между разноимённо заряженными атомами возникает электростатическое притяжение – как, например, в молекуле Na^+Cl^- . Такая связь ненаправленна, ненасыщаема и редко встречается «в чистом виде» в условиях, обычных для литосферы нашей планеты.

Наиболее же распространенной из внутримолекулярных является так называемая ковалентная связь, характеризующаяся образованием двухэлектронной орбитали, общей для обеих связываемых ею атомов. Причем происходить это может:

(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:

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

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: $\mu_{\text{мол}} = \sum \mu_{\text{св}}$.

В простейших случаях последовательность действий при установлении строения молекулы по методу валентных связей (ковалентные связи, образованные по обменному механизму) 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 (sp^3 -гибридизация, которая может быть записана в виде $sp^3 \rightarrow q^4$), 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 $109,5^\circ$ (см. рис.2.2).

Гибридные орбитали содержатся, в частности, также в плоской молекуле BH_3 (где углы между связями составляют 120° , и происходит sp^2 -гибридизация в виде $sp^2 \rightarrow q^3$) и в линейной молекуле BeCl_2 (где происходит sp -гибридизация в виде $sp \rightarrow q^2$).

В тоже время, молекула воды (H_2O) 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.2.2). 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 тоже 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.2.2). Причем, энергия таких π -связей несколько меньше, чем у σ -связи – что приводит к большей реакционной способности π -связей.

Кроме того, даже при одинаковом количестве атомов каждого из различных химических элементов, входящих в состав каждой из молекул (что называется ещё иначе «брутто-составом молекулы»), целый ряд веществ могут иметь по два или более изомерных варианта своей молекулярной структуры, в той или иной мере различающихся рядом своих физико-химических свойств.

Причем, если в молекулах таких например веществ, как H_2O_2 или $\text{C}\text{H}_2\text{C}=\text{C}\text{H}_2\text{Cl}$ (дихлорэтан) два изомерных варианта угловой структуры в жидком или газовом состоянии способны ко взаимопревращению и лишь в кристаллическом состоянии различаются по своим свойствам.

То у такого, к примеру, вещества, как дихлорэтен ($\text{C}\text{H}\text{C}=\text{C}\text{HCl}$) нет возможности свободного вращения друг относительно друга CHC -фрагментов внутри молекулы (из-за наличия помимо σ - ещё и дополнительной π -связи между атомами углерода) – и потому, даже в жидком или газовом состоянии имеются два различных по своим свойствам изомерных варианта структуры молекулы (см. рис.2.2).

Помимо этого, на рис.2.3 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.2.2 проиллюстрирована пространственная структура конкретных молекул, которые уже обсуждались в этом разделе. На рис.2.1 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 CO 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 VIА 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).

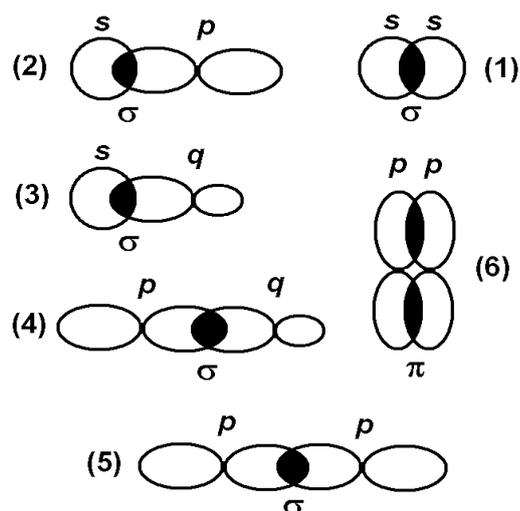


Рис. 2.1. Перекрывание внешних электронных орбиталей атомов (*s*-, *p*- и *q*-гибридных) при образовании ковалентных σ -связей (1)–(5) и π -связи (6).

Таблица 2.1. Длина (*r*) и энергия диссоциации (*E*) некоторых химических связей (Примечание: «...» обозначена водородная связь (для которой – там, где она есть – в таблице и указаны *r* и *E*)).

Соединение	Связь	<i>r</i> , нм	<i>E</i> , 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
CO	C≡O	0,1128	1072
CO ₂	C=O	0,116	800
H ₂ O	O–H	0,0958	460
спирты	O–H	0,096	439
H ₂ O ₂ , пероксиды	O–O	0,148	139
H 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
H ₂ O	O–H...O	0,176	14
CH ₃ OH	O–H...O	0,175	20
CH ₃ COOH	O–H...O	0,163	24
NH ₃	N–H...N	0,210	8
CH ₃ NH ₂	N–H...N	0,210	8
HCN	C–H...N	0,210	19
HF	F–H...F	0,144	40

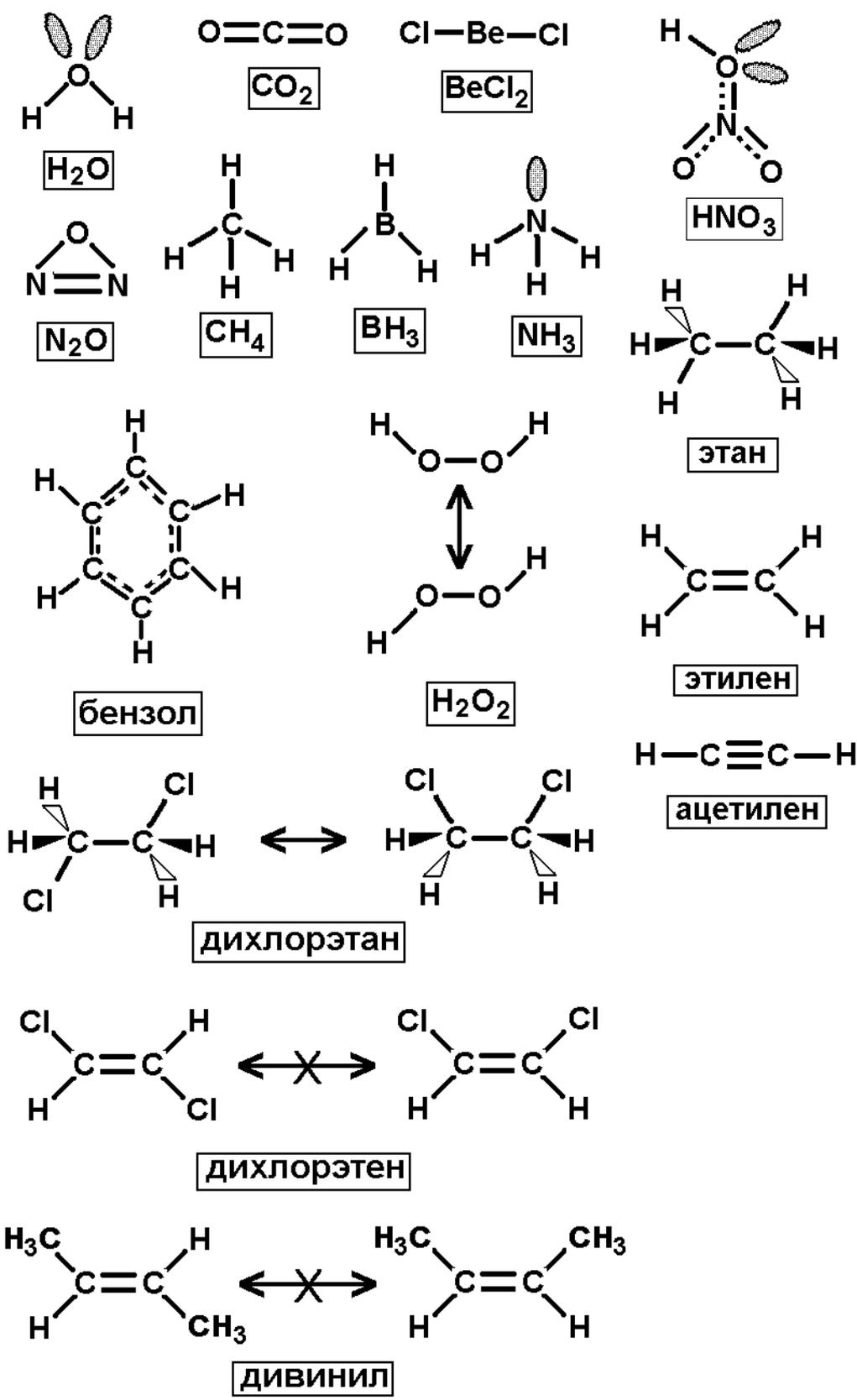


Рис.2.2. Примеры пространственной структуры некоторых молекул.

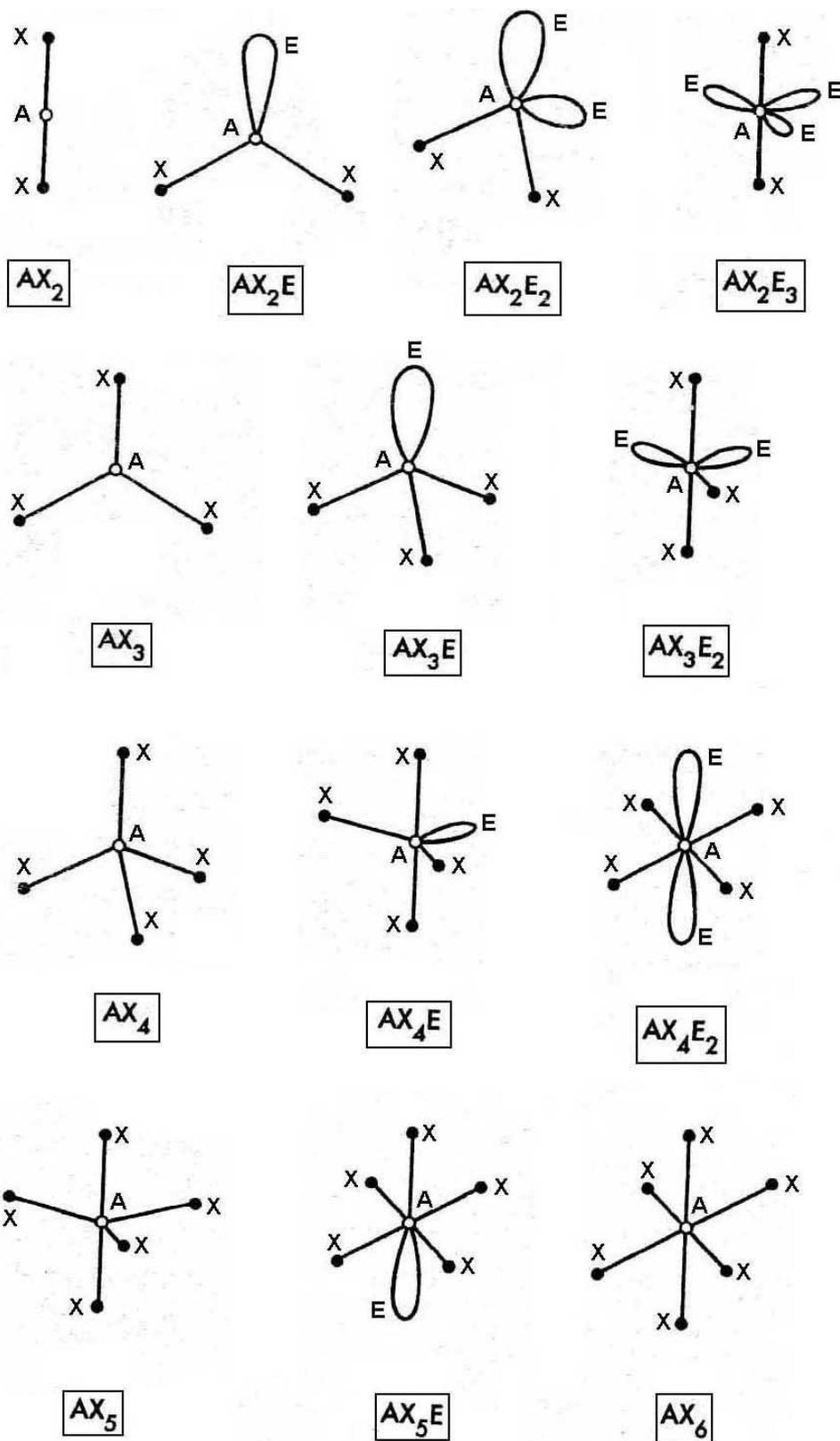


Рис. 2.3. Предсказание пространственной структуры молекул. Здесь **E** – неподеленные электронные пары центрального атома **A**.

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.). Вследствие чего, у бензола (C_6H_6), к примеру, все связи между атомами углерода равноценные и 1,5-кратные; а у дивинила – 1,33-кратные (см. рис.2.2).

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 ($r = 0,14\text{--}0,21$ нм) и в 10–20 раз меньшую энергию ($E = 8\text{--}40$ кДж/мол), 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.

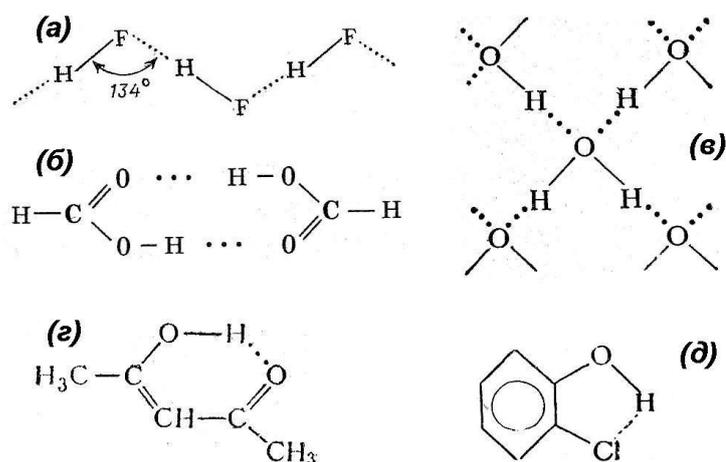


Рис.2.4. Примеры межмолекулярных (а)–(в) и внутримолекулярных (г)–(д) водородных связей (обозначены «...»).

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 квадрупольей 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).

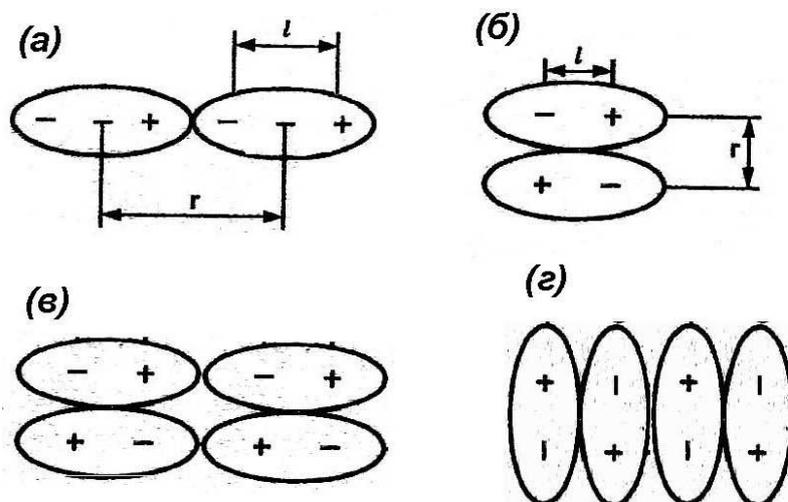


Рис.2.5. Примеры образования ансамблей из 2-х (а, б) и 4-х (в, г) диполей по типу «цепочка» (а), «сэндвич» (б, г) или смешанному «цепочка–сэндвич».

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:

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

где α – поляризуемость нейтральной молекулы,

$N = 2 r l e / (r^2 - l^2/4)^2$ (напряженность поля в центре неполярной молекулы),
 $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл (заряд электрона).

Или, если $l \ll r$, $E_{ИН} = -2\alpha N^2 / r^6$.

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:

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

либо

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

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:

$$E_{OT} = Br^{12} \quad (2.5)$$

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

$$E_{МВВ} = E_{OP} + E_{ИН} + E_{ДП} + E_{OT} \quad (2.6)$$

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:

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

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: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ и т.д.*).

При этом, как уже говорилось, особенно значительно количество и тип межмолекулярных химических связей влияет на свойства веществ, находящихся в твёрдом состоянии. Причем, в большинстве случаев количество и энергия этих связей столь значительны, что весь кристалл можно рассматривать, как единую молекулу. Таковы вещества с ионной, металлической и атомной кристаллической решеткой.

При этом, 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 NaN_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, как уже отмечалось, имеют, как правило, металлическую кристаллическую решётку. При этом участвующая в образовании оной 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 прочно 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 высокая электропроводность и теплопроводность, металлический блеск, а также ковкость и пластичность.

Кроме того, некоторые неметаллы (*такие, как углерод, кремний и др.*), в твёрдом 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*).

И лишь вещества с молекулярной кристаллической решеткой – в узлах оной содержат молекулы, которые соединяются в единый кристалл за счёт 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.

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*).

Сходна с молекулярным типом кристаллической решетки твёрдых тел, по-видимому, и структура большинства жидкостей в обычных условиях. Но при этом жидкости достаточно легко текучи + меняют свои свойства и структуру в зависимости от температуры в гораздо большей степени, чем твёрдые тела + имеют ещё ряд особенностей, во всей своей совокупности до настоящего

времени не объяснённых строго ни одной из существующих структурных теорий.

Отдельного рассмотрения требует также аморфное (*стеклообразное*) состояние вещества. С одной стороны, такие вещества не текут и сохраняют свою форму. 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 «электронейтральном» 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, $ab = (4/9) \pi^2 N_A E_{дп} r_0^6$, b – собственный объем молекул, составляющих газ, a/V^2 – «внутреннее давление», обусловленное межчастичным взаимодействием, $N_A = 6 \times 10^{23}$ (*число Авогадро*), $E_{дп}$ – энергия дисперсионного ван-дер-ваальсового взаимодействия (см. выражение 2.4), r_0 – минимальное расстояние между молекулами (при $E_{дп}=0$).

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 гомогенная (*однофазная*) система, состоящая из двух или большего числа компонентов, количественный состав которой можно произвольно менять в определённых пределах; а свойства не могут быть определены простым сложением свойств всех компонентов, составляющих рассматриваемую систему.

При этом, фазой называется совокупность всех однородных (*по составу и свойствам*) частей системы, отделенных от других частей системы поверхностью раздела. И в качестве примера однофазной системы можно привести чистую воду или раствор NaCl в воде. В то время как, 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. Причем, двухфазной будет и система, состоящая, например, из смеси кристаллов соли и сахара. Здесь оба вещества (*соль и сахар*) находятся в одном агрегатном состоянии (*твёрдом*). Однако, в отличие от растворов, кристаллы соли и сахара имеют разные физические и химические свойства и не составляют однородную систему.

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 растворённых в нём веществ.

А растворителем обычно считают тот компонент, которого в растворе количественно больше. Причем, растворитель может быть не только жидким, но и газообразным или даже твердым. Соответственно, жидкими, газовыми или твердыми могут быть и растворы. Аналогично, и растворяемые вещества перед растворением могут находиться в любом из агрегатных состояний.

Между растворителем и растворенным веществом в растворах имеют место сложные взаимодействия, характер которых зависит свойств, как растворителя, так и растворенного вещества. В результате чего, в растворах образуются ассоциаты из молекул растворителя и растворенного вещества (*или из продуктов их распада*) – называемые гидратами (*если растворителем является вода*) или, в общем случае, сольватами.

Соответственно, 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 о газовых растворах

Насыщенным называется такой раствор, в котором при данных условиях (*температура, давление*) с растворённое вещество находится в устойчивом равновесии с растворителем. Концентрация насыщенного раствора, определяющая содержание в нём растворённого вещества, называется растворимостью последнего.

Раствор, содержащий меньшее количество растворённого вещества, чем это отвечает концентрации насыщенного раствора при данных условиях, называется ненасыщенным.

В тоже время, при охлаждении, например, насыщенного раствора в отсутствие кристаллов растворённого вещества кристаллизация может не произойти – и тогда получается пересыщенный раствор. Он содержит больше растворённого вещества, чем насыщенный раствор. И введение в такой раствор даже весьма малого количества кристаллов растворённого вещества (*или встряхивание емкости с пересыщенным раствором или иное на него воздействие*), как правило, резко переводит его в состояние насыщенного раствора (*вызывая, например, выпадение всего избытка растворенного вещества в кристаллическом виде*).

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 сильно разбавленных растворов*).

Отклонения от закона Рауля (*положительные или отрицательные*) вызваны тем, что в растворах имеют место сложные взаимодействия не только между однородными частицами (*молекулами, ионами и т.д.*), но и между частицами растворителя и растворенного вещества. Причем, в случае положительного отклонения от закона Рауля ($P_{1,э} > P_{1,Т}$) однородные частицы взаимодействуют друг с другом сильнее, чем разнородные. А в случае отрицательного отклонения от закона Рауля ($P_{1,э} < P_{1,Т}$) – наоборот, слабее. 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 растворенного 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 растворенного вещества (C_M) и температурой (T):

$$P_{осм} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T, \quad \text{где } R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (3.5)$$

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	$T, ^\circ\text{C}$	$P_0, \text{кПа}$	$m, \text{моль/кг H}_2\text{O}$	$P_{1,\text{э}}, \text{кПа}$
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 ₂ O	40	7,3742	0,700	7,2506
3.06	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	50	12,333	0,402	12,252
3.07	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	60	19,915	0,852	19,701
3.08	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	70	31,152	0,800	30,752
3.09	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	80	47,335	0,600	47,042
3.10	NH ₄ Cl – H ₂ O	25	3,1672	0,500	3,1146
3.11	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	80	47,335	0,400	47,128
3.12	NaI – H ₂ O	25	3,1672	0,600	3,1086
3.13	NH ₄ Cl – H ₂ O	25	3,1672	0,400	3,1245
3.14	NaI – H ₂ O	25	3,1672	1,100	3,0566
3.15	CO(NH ₂) ₂ – H ₂ O	25	3,1672	2,00	3,0619
3.16	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	0	0,6104	2,751	0,5723
3.17	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	10	1,2276	1,100	1,1996
3.18	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	40	7,3742	1,800	7,1198
3.19	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	50	12,333	0,850	12,160
3.20	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	60	19,915	1,573	19,528
3.21	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	70	31,152	1,101	30,619
3.22	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	80	47,335	1,100	46,747
3.23	NH ₄ Cl – H ₂ O	25	3,1672	0,900	3,0755
3.24	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	80	47,335	1,100	46,667
3.25	NaI – H ₂ O	25	3,1672	0,900	3,0790
3.26	NH ₄ Cl – H ₂ O	25	3,1672	0,800	3,0852
3.27	NaI – H ₂ O	25	3,1672	0,500	3,1179
3.28	CO(NH ₂) ₂ – H ₂ O	25	3,1672	1,600	3,0818
3.29	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	0	0,6104	1,651	0,5893
3.30	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ – H ₂ O	10	1,2276	0,899	1,2052

Здесь P_0 – давление насыщенного пара чистого растворителя;

m – молярная концентрация растворённого вещества;

$P_{1,\text{э}}$ – 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: $P_{1,T} = N_1 P_0$. Далее, находим коэффициент активности (γ) и активность (a) растворителя: $\gamma = P_{1,\text{э}} / P_{1,T}$, $a = \gamma N_1$.

4. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

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 так называемые дисперсные или 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.

Кроме того, в зависимости от числа различных дисперсных фаз, присутствующих в рассматриваемой системе, различают моно- и полидисперсные системы.

Также различают системы со свободной и связанной дисперсионной средой. В качестве примера первых можно привести: туман, молоко и т.п. А в качестве примера вторых – сливочное масло, другие гели; системы, содержащие различные газы в твердой среде; и т.п.

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 *взвешью*), 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, Седиментация 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 ($s_y = 6/d$, 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.* $\delta\sigma/\delta C_j < 0$), 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*).

Дисперсные частицы в коллоидных растворах называются также мицеллами, а сами коллоидные растворы – мицеллярными. При образовании липидной мицеллы в водных растворах несколько десятков или сотен липидных молекул объединяются так, что их гидрофобные группы (*в данном случае, остатки жирных кислот*) образуют ядро (*внутреннюю область*) мицеллы, а гидрофильные группы (*в данном случае, глицериновые остатки*) – поверхностный слой мицеллы. При этом, минимальную концентрацию ПАВ (*или иного дифильного вещества*) в растворе, при которой в системе образуются устойчивые мицеллы, находящиеся в равновесии с неассоциированными молекулами ПАВ, называют критической концентрацией мицеллообразования. А если дисперсионной средой является органическая жидкость – то ориентация ПАВ в мицелле становится обратной (*т.е. ядро мицеллы содержит полярные части ПАВ, гидрофобные части коих обращены во внешнюю фазу*). Таким образом, мицеллы одного и того же вещества могут существовать в различных внешних формах в состоянии равновесия с различными дисперсионными средами и при этом быть устойчивыми при различных концентрациях ПАВ в мицеллярном растворе. Такая их способность называется полиморфизмом мицелл.

Также было обнаружено, что на поверхности многих коллоидных частиц, вследствие образования двойного электрического слоя (ДЭС), имеется электрический заряд, дополнительно стабилизирующий такие частицы в содержащих их в дисперсных системах (*не позволяя, в частности, им слипаться*). При этом, в настоящее время, выделяют три основных возможных механизма образования такого слоя.

(1) Так например, ДЭС на поверхности коллоидной частицы в виде двух слоев противоположно заряженных ионов 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 I⁻ ионов, компенсируемый Ag⁺ противоионами, перешедшими в жидкую фазу*) и другими причинами.

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

(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. 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**. Причем, часто используют упрощенные названия; такие как процентная концентрация или 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**.

Молярная 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, как правило, определяется конкретной задачей, которую требуется решить.

Так, при приготовлении растворов для технологических целей обычно исходят из массовой процентной концентрации. При вычислении давления пара над раствором используют молярные доли. При вычислении осмотического давления – молярную концентрацию. А при вычислении температуры кипения и температуры замерзания растворов – молярную концентрацию. Это объясняется тем, что отмеченные характеристики растворов связаны с соответствующими способами выражения концентрации сравнительно простыми формами зависимости.

В тоже время, при стехиометрических расчетах реакций с участием растворов удобнее использовать нормальную концентрацию. Это связано с тем, что в химической реакции участвуют одинаковые количества эквивалентов реагирующих веществ. А в соответствии с приведенным выше определением нормальной концентрации число эквивалентов реагирующего вещества равно произведению объема раствора на нормальную концентрацию этого вещества. Поэтому можно записать:

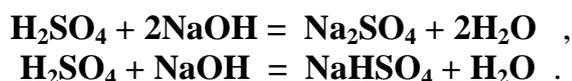
$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2, \quad (5.1)$$

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

И с помощью уравнения (5.1) 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 объемного титрования. Нормальная концентрация веществ указывается на химической посуде, в которой хранятся растворы, используемые при объемном титровании (*например: 0,1 Н – децинормальный раствор*).

Кроме того, довольно часто вместо нормальной концентрации на химической посуде указывают молярную концентрацию (*2 М – двухмолярный раствор, 0,01 М – сантимольярный 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:



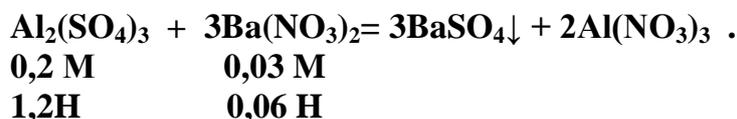
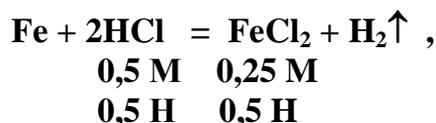
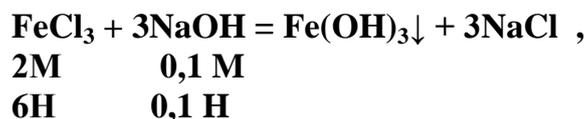
В первом случае раствор H_2SO_4 следует рассматривать как двунормальный, а во втором – как однонормальный.

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

$$\mathbf{N = nM} \quad , \quad (5.2)$$

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

5.1. 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. $C = (g_2 / G) \cdot 100$, (5.3)

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

5.2. В щелочных аккумуляторах используется 20 % раствор гидроксида калия. Какое количество KOH нужно взять для приготовления 1,5 м³ 20 % раствора ($\rho = 1175 \text{ кг/м}^3$) ?

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).

$$g_2 = \frac{C \cdot V \cdot \rho}{100} = \frac{20 \cdot 1,5 \cdot 1175}{100} = 352 \text{ кг} . \quad (5.4)$$

5.3. 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 1л раствора, т.е.

$$M = n_2 / V . \quad (5.5)$$

Для того, чтобы определить n_2 , необходимо вычислить массу растворенного вещества g_2 . Это может быть сделано с использованием уравнения (5.4)

$$n_2 = \frac{g_2}{\mu} = \frac{C \cdot V \cdot \rho}{100 \cdot \mu} , \quad (5.6)$$

где μ – молярная масса. После чего, из уравнений (5.5) и (5.6) получаем

$$M = \frac{C \cdot V \cdot \rho}{100 \cdot \mu \cdot V} = \frac{C \cdot \rho}{100 \cdot \mu} , \quad (5.7)$$

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

1 моль H₂SO₄ содержит 2 г-эquiv, поэтому $N = 2 M = 2 \cdot 6,95 = 13,9 \text{ г-эquiv/л.}$

5.4. Вычислить процентное содержание H₂SO₄ в 10 N растворе ($\rho = 1290 \text{ кг/м}^3$).

Решение. Соотношение между процентной и молярной концентрациями определяется выражением (4.6). Так 1 моль H₂SO₄ содержит 2 г-эquiv (т.е. $N = 2 M$), поэтому

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

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

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

5.6. На нейтрализацию раствора, содержащего 0,25 г H₂SO₄ 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:

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

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

5.8. Определить процентную концентрацию раствора, полученного при растворении 20 г NaCl в 200 г воды.

Ответ: 9,1 %.

5.9. Чему равны молярная и нормальная концентрации кислот, имеющих одинаковую плотность $1,14 \text{ г/см}^3$: (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.

5.10. Определить процентную концентрацию и молярность 1,9 Н раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,031 \text{ г/см}^3$).

Ответ: 6,02 %, 0,63 М.

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

Ответ: 4 г.

5.12. 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.

5.13. В реакции между NaCl и AgNO_3 на 25 мл раствора NaCl израсходовано $17,6 \text{ см}^3$ 0,1028 Н раствора AgNO_3 . Вычислить нормальность раствора NaCl .

Ответ: 0,0724 Н.

5.14. Для нейтрализации 200 см^3 раствора кислоты потребовалось 2,8 г КОН. Какова нормальность раствора кислоты?

Ответ: 0,25 Н.

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

Ответ: 85 см^3 .

Задания для тестирования 5.01 ... 5.30

При температуре 20°C 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/см^3).

Номер задания	A	s	ρ	Номер задания	A	s	ρ
5.01	AgNO_3	227,9	1,96	5.16	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	70,1	1,25
5.02	AlCl_3	45,9	1,20	5.17	MgSO_4	40,0	1,30
5.03	BaBr_2	104,0	1,55	5.18	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	142,0	1,61
5.04	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	129,3	1,50	5.19	NH_4Cl	37,2	1,07
5.05	CdCl_2	113,4	1,60	5.20	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	75,4	1,30
5.06	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	100,0	1,40	5.21	Na_2CO_3	21,5	1,19
5.07	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	100,0	1,35	5.22	NaH_2PO_4	85,4	1,21
5.08	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	82,5	1,30	5.23	NaI	9,0	1,08
5.09	FeSO_4	26,5	1,21	5.24	Na_2SO_4	19,4	1,15
5.10	K_2CrO_4	12,0	1,08	5.25	Na_2WO_4	72,95	1,50
5.11	KNO_3	31,9	1,16	5.26	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	96,3	1,40
5.12	KOH	112,0	1,54	5.27	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	56,5	1,40
5.13	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	155,4	1,35	5.28	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	70,5	1,42
5.14	LiCl	78,5	1,27	5.29	ZnCl_2	367,5	1,96
5.15	LiBr	177,0	1,55	5.30	ZnI_2	436,3	1,60

6. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

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

Максимальное количество энергии, которое может быть выделено или поглощено 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:

$$H = U + P \cdot V, \quad (6.1)$$

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:

$$Q_P = \Delta H \text{ (при } P \text{ и } T = \text{const}), \quad Q_V = \Delta U \text{ (при } V \text{ и } T = \text{const}).$$

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:



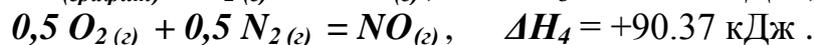
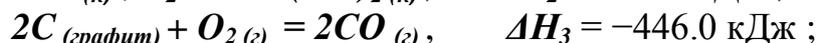
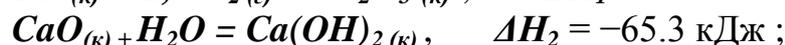
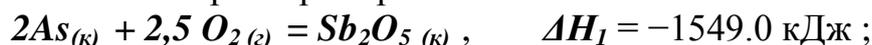
можно сказать, что 157 кДж энергии выделится, если полностью прореагируют 1 моль кристаллической меди и 0.5 молей газообразного кислорода с образованием 1 моля кристаллического оксида меди (II).

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

$$\Delta H = \sum n_i \Delta H_{f,i} \text{ продукты} - \sum n_i \Delta H_{f,i} \text{ исходные реагенты}, \quad (6.2)$$

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. $\Delta H_1 = \Delta H_{f, \text{As}_2\text{O}_5(к)}$ и $\Delta H_4 = \Delta H_{f, \text{NO}_{(г)}}$*).

Во 2-й реакции исходные вещества не являются простыми.

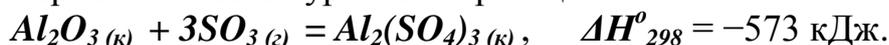
А в 3-й реакции образуется не один, а два моля CO .

Пример: Используя значения $\Delta H_{f,298,i}^\circ$, вычислить стандартный тепловой эффект ΔH_{298}° реакции: $\text{Al}_2\text{O}_3(к) + 3\text{SO}_3(г) = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(к)$

$$\Delta H_{f,298,i}^\circ \text{ (кДж/моль):} \quad \begin{array}{ccc} -1675 & -395 & -3434 \end{array}$$

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

Термохимическое уравнение реакции:



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 ($T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$). Такие тепловые эффекты называют стандартными и обозначают ΔH°_{298} ($\Delta H^{\circ}_{f,298}$).

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:

$$G = H - T \cdot S = U + P \cdot V - T \cdot S \quad , \quad (6.3)$$

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 $T = 0 \text{ K}$ абсолютное значение энтропии системы однозначно равно нулю.

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

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S + P \cdot \Delta V + \sigma \cdot \Delta s + \Delta \varphi \cdot \Delta q \quad , \quad (6.4)$$

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:

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H - T \cdot \Delta S = G_2 - G_1 < 0 \quad (6.5)$$

(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.

(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 $P, T = const$ возможен только если $\Delta G_{P,T} < 0$.

*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.

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 $\Delta G_{f,298,i}^{\circ}$, вычисления выполняют для нормальных условий ($T = 298 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм.}$) по формуле:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \sum n_i \Delta G_{f,298,i}^{\circ} \text{ (продукты)} - \sum n_i \Delta G_{f,298,i}^{\circ} \text{ (исходные реагенты)} . \quad (6.6)$$

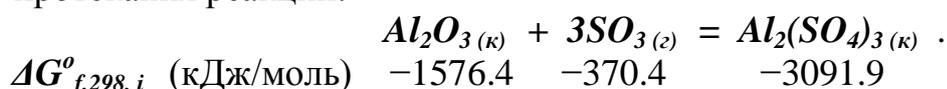
Тогда как второй способ вычисления ΔG требует наличия данных по энтальпиям образования ($\Delta H_{f,i}$) и энтропиям реагентов (S_i). При этом, применительно к стандартным справочным значениям, уравнение имеет вид:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298 \times \Delta S_{298}^{\circ} , \quad (6.7)$$

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

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum n_i S_{298,i}^{\circ} \text{ (Продукты)} - \sum n_i S_{298,i}^{\circ} \text{ (исходные реагенты)} . \quad (6.8)$$

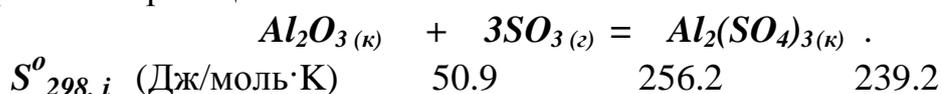
Пример 1. Используя значения $\Delta G_{f,298,i}^{\circ}$, вычислить стандартную энергию Гиббса химической реакции ΔG_{298}° и определить направление протекания реакции:



Решение: $\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta G_{f,298}^{\circ}, Al_2(SO_4)_3 - (\Delta G_{f,298}^{\circ}, Al_2O_3 + 3\Delta G_{f,298}^{\circ}, SO_3) =$
 $= -3091.9 - (-1576.4 + 3(-370.4)) = -404.3 \text{ кДж} .$

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

Пример 2. Используя значения $\Delta H_{f,298,i}^{\circ}$ и $S_{298,i}^{\circ}$, вычислить стандартную энергию Гиббса химической реакции ΔG_{298}° и определить направление реакции:



Решение: $\Delta H^{\circ}_{298} = -572.4$ кДж (см. раздел 7.1)
 $\Delta S^{\circ}_{298} = S_{298, Al_2(SO_4)_3} - (S^{\circ}_{298, Al_2O_3} + 3S^{\circ}_{298, SO_3}) =$
 $= 239.2 - (50.9 + 3 \times 256.2) = -580.3$ Дж/К = -0.5803 кДж/К .
 $\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298} = -572.4 + 298 \times 0.5803 = -409.5$ кДж .
 $\Delta G^{\circ}_{298} < 0$ – 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 6.3 – т.к. ΔH и ΔS , как правило, мало зависят от температуры). Также из уравнения 6.3 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:

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

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

$$\Delta C_T = \sum n_i C^0_{P,i} \text{ продукты} - \sum n_i C^0_{P,i} \text{ исходные реагенты} , \quad (6.9)$$

где $C^0_{P,i}$ – 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:

$$C^0_{P,T} = a + bT + d/T + eT^2 , \quad (6.10)$$

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

Задания для тестирования 6.01(1) ... 6.30(1)

Используя значения стандартных энтальпий образования реагентов $\Delta H^{\circ}_{f,298, i}$ (см. приложение 3), вычислить стандартный тепловой эффект реакции ΔH°_{298} и написать термохимическое уравнение реакции.

Номер задания	Уравнение реакции	Номер задания	Уравнение реакции
6.01	$FeO_{(к)} + SO_{3(г)} = FeSO_{4(к)}$	6.16	$K_2O_{(к)} + SO_{3(г)} = K_2SO_{4(к)}$
6.02	$BaCO_{3(к)} = BaO_{(к)} + CO_{2(г)}$	6.17	$2FeCl_{3(к)} = 2Fe_{(к)} + 3Cl_{2(г)}$
6.03	$CO_{2(г)} + C_{(графит)} = 2CO_{(г)}$	6.18	$FeCO_{3(к)} = FeO_{(к)} + CO_{2(г)}$
6.04	$2C_2H_{4(г)} = C_2H_{2(г)} + C_2H_{6(г)}$	6.19	$3C_2H_{4(г)} = C_2H_{2(г)} + C_4H_{10(г)}$
6.05	$CoSO_{4(к)} = CoO_{(к)} + SO_{3(г)}$	6.20	$2Al(OH)_{3(к)} = Al_2O_{3(к)} + 3H_2O$
6.06	$CaSiO_{3(к)} = CaO_{(к)} + SiO_{2(к)}$	6.21	$Ca_3(PO_4)_2_{(к)} = 3CaO_{(к)} + P_2O_5_{(к)}$
6.07	$2Fe(OH)_{3(к)} = Fe_2O_{3(к)} + H_2O$	6.22	$4C_2H_6_{(г)} = 6CH_4_{(г)} + 2C_{(графит)}$
6.08	$CuCO_{3(к)} = CuO_{(к)} + CO_{2(г)}$	6.23	$2SO_{3(г)} + S_{(ромб)} = 3SO_{2(г)}$
6.09	$MgCO_{3(к)} = MgO_{(к)} + CO_{2(г)}$	6.24	$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2SO_{3(г)}$
6.10	$H_2O + MgO_{(к)} = Mg(OH)_{2(к)}$	6.25	$C_{(графит)} + H_2O = CO_{(г)} + H_2_{(г)}$
6.11	$CO_{2(г)} + Na_2O_{(к)} = Na_2CO_{3(к)}$	6.26	$2FeCl_2_{(к)} + Cl_{2(г)} = 2FeCl_3_{(к)}$
6.12	$Fe_{(к)} + Cl_{2(г)} = FeCl_2_{(к)}$	6.27	$ZnSO_4_{(к)} = ZnO_{(к)} + SO_3_{(г)}$
6.13	$Na_2SO_4_{(к)} = Na_2O_{(к)} + SO_3_{(г)}$	6.28	$2H_2S_{(г)} + SO_{2(г)} = 3S_{(ромб)} + 2H_2O$
6.14	$3C_2H_6_{(г)} = 4CH_4_{(г)} + C_2H_2_{(г)}$	6.29	$3H_2S_{(г)} + SO_3_{(г)} = 4S_{(ромб)} + 3H_2O$
6.15	$NH_3_{(г)} + H_2O = NH_4OH_{(ж)}$	6.30	$C_2H_4_{(г)} + 3O_2_{(г)} = 2CO_2_{(г)} + 2H_2O$

Задания для тестирования 6.01(2) ... 6.30(2)

Используя значения $\Delta H_{f,298,i}^{\circ}$ и $S_{298,i}^{\circ}$ (см. приложение 3), вычислить энергию Гиббса химической реакции ΔG° 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 6.01(1) соответствует задание 6.01(2), заданию 6.02(1) – задание 6.02(2) и т.д.

7. ОСНОВЫ ХИМИИ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

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:

$$K_a = -RT \cdot \ln \Delta G \quad (7.1)$$

(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 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:

$$\Delta G_{p,T} = 0,$$

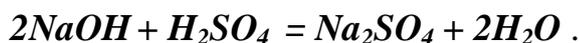
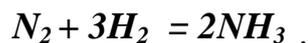
^{*2} чем активности реагентов отличаются от их концентраций будет рассмотрено в этом разделе несколько ниже

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

$$G_i = G_i^0 + RT \ln a_i, \quad (7.2)$$

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:

$$K_c = (C_E^e C_F^f) / (C_A^a C_B^b), \quad (7.4)$$

либо через равновесные парциальные давления реагентов (если реакция протекает в газовой фазе) в виде:

$$K_p = (P_E^e P_F^f) / (P_A^a P_B^b). \quad (7.5)$$

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:

$$K_p = K_c (RT)^{\nu}, \quad (7.6)$$

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 (7.4) даёт достаточно точные результаты лишь в том случае, если вместо концентраций (C_i) в нём используют так называемые активности реагентов:

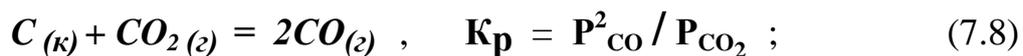
$$a_i = \gamma_i \times C_i . \quad (7.7)$$

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 (7.8) и (7.9).

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 (7.10) оба жидких вещества (H_2O и H_2O_2) находятся не в двух разных фазах постоянного состава – как в случае реакционной системы (7.9) – 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:

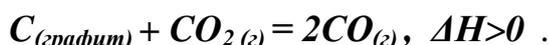
$$d \ln K / dT = \Delta H / (RT^2) \quad \text{или} \quad \ln(K_2/K_1) = (\Delta H/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) , \quad (7.11)$$

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:



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 7.01 ... 7.30

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
7.01	$2H_2 + C = CH_4$, $\Delta H < 0$	+	+	+	+
7.02	$2CO + O_2 = 2CO_2$, $\Delta H < 0$	+	+	+	-
7.03	$O_2 + S = SO_2$, $\Delta H < 0$	+	+	-	-
7.04	$H_2 + S = H_2S$, $\Delta H < 0$	+	-	-	-
7.05	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, $\Delta H < 0$	-	-	-	-
7.06	$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$, $\Delta H < 0$	-	+	+	+
7.07	$C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6$, $\Delta H < 0$	-	+	+	-
7.08	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$, $\Delta H < 0$	-	+	-	-
7.09	$H_2 + FeO_{(кр)} = H_2O + Fe_{(кр)}$, $\Delta H > 0$	+	-	+	+
7.10	$CO + 3Fe_2O_{3(кр)} = CO_2 + 2Fe_3O_{4(кр)}$, $\Delta H < 0$	-	-	+	+
7.11	$CO + Fe_2O_{4(кр)} = CO_2 + 3FeO_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	-	-	+	-
7.12	$CO + FeO_{(кр)} = CO_2 + Fe_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	+	+	-	+
7.13	$H_2 + 3Fe_2O_{3(кр)} = H_2O + 2Fe_3O_{4(кр)}$, $\Delta H < 0$	-	+	-	+
7.14	$H_2 + Fe_3O_{4(кр)} = H_2O + 3FeO_{(кр)}$, $\Delta H > 0$	-	-	-	+
7.15	$H_2 + NiO_{(кр)} = H_2O + Ni_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	+	+	+	+
7.16	$CO + NiO_{(кр)} = CO_2 + Ni_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	+	+	+	-
7.17	$CO + CuO_{(кр)} = CO_2 + Cu_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	+	+	-	-
7.18	$H_2 + CuO_{(кр)} = H_2O + Cu_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	+	-	-	-
7.19	$CO_2 + S = SO_2 + C$, $\Delta H > 0$	-	-	-	-
7.20	$2SO_3 + S = 3SO_2$, $\Delta H < 0$	-	+	+	+
7.21	$N_2 + O_2 = 2NO$, $\Delta H > 0$	-	+	+	-
7.22	$2NO + O_2 = 2NO_2$, $\Delta H < 0$	-	+	-	-
7.23	$NO_2 + N_2O = 3NO$, $\Delta H > 0$	+	-	+	+
7.24	$2N_2 + O_2 = 2N_2O$, $\Delta H > 0$	-	-	+	+
7.25	$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$, $\Delta H < 0$	-	-	+	-
7.26	$C_2H_4 + 2C = 2C_2H_2$, $\Delta H > 0$	+	+	-	+
7.27	$C_2H_6 + C = C_3H_6$, $\Delta H > 0$	-	+	-	+
7.28	$C_3H_6 + 3C = 3C_2H_2$, $\Delta H > 0$	-	-	-	+
7.29	$CH_4 + 3C = 2C_2H_2$, $\Delta H > 0$	+	+	+	+
7.30	$C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$, $\Delta H < 0$	+	+	+	-

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

8. 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:



средняя скорость прямой реакции может быть выражена с использованием исходного реагента как:

$$V_{\text{ср}} = -\frac{C_2(A) - C_1(A)}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C(A)}{\Delta \tau}, \quad (8.2)$$

а с использованием продукта реакции как:

$$V_{\text{ср}} = \frac{C_2(F) - C_1(F)}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C(F)}{\Delta \tau}, \quad (8.3)$$

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):

$$V_{\text{И}} = -dC(A)/d\tau, \quad V_{\text{П}} = dC(E)/d\tau. \quad (8.4)$$

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 (8.1):

$$V_{\text{И}} = k_{\text{И}} \cdot C_{\text{А}}^{n_{\text{А}}} \cdot C_{\text{В}}^{n_{\text{В}}} \quad , \quad V_{\text{П}} = k_{\text{П}} \cdot C_{\text{Е}}^{n_{\text{Е}}} \cdot C_{\text{F}}^{n_{\text{F}}} \quad , \quad (8.5)$$

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*);

$n_{\text{А}}$, $n_{\text{В}}$, $n_{\text{Е}}$, 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 ($n_{\Sigma} = n_{\text{А}} + n_{\text{В}} + n_{\text{Е}} + n_{\text{F}}$).

А концентрации реагентов, находящихся в рассматриваемой системе в значительном избытке по сравнению с остальными реагентами (*так, что их концентрация в ходе реакции изменяется весьма незначительно по отношению к исходной её величине*), исключаясь из выражений 8.5 в явном виде, учитываются изменением величин констант реакций этих уравнений.

На этом, в частности, основан один из наиболее распространённых способов определения частных порядков кинетических уравнений реакций по каждому из реагентов. При котором исследуется кинетика реакции, в которой все реагенты, кроме интересующего нас, берутся в значительном избытке по отношению к последнему.

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.

№	уравнение лимитирующей стадии	скорость прямой реакции	скорость обратной реакции
1	$A + B \leftrightarrow 2F$	$V_{\text{пн1}} = -k_{\text{пн1}} \cdot C_A \cdot C_B,$ $V_{\text{пп1}} = k_{\text{пп1}} \cdot C_F^2$	$V_{\text{оп1}} = k_{\text{оп1}} \cdot C_{A_0} \cdot C_{B_0},$ $V_{\text{ои1}} = -k_{\text{ои1}} \cdot (-C_F)^2$
2	$2F + B \leftrightarrow D$	$V_{\text{пн2}} = -k_{\text{пн2}} \cdot C_B \cdot (-C_F)^2,$ $V_{\text{пп2}} = k_{\text{пп2}} \cdot C_D$	$V_{\text{оп2}} = k_{\text{оп2}} \cdot C_F^2 \cdot C_{B_0},$ $V_{\text{ои2}} = -k_{\text{ои2}} \cdot C_{D_0}$
3	$2F + B^* \leftrightarrow D$	$V_{\text{пн3}} = -k_{\text{пн2}} \cdot C_B^0 \cdot (-C_F)^2,$ $V_{\text{пп3}} = k_{\text{пп2}} \cdot C_D$	$V_{\text{оп3}} = k_{\text{оп2}} \cdot C_B^0 \cdot C_F^2,$ $V_{\text{ои3}} = -k_{\text{ои2}} \cdot C_{D_0}$

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

$V_{\text{пн}i}$ ($k_{\text{пн}i}$) и $V_{\text{пп}i}$ ($k_{\text{пп}i}$) – скорости (*константы скорости*) i -ой прямой реакции по исходным реагентам и по продуктам;

$V_{\text{ои}i}$ ($k_{\text{ои}i}$) 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); $C_F = 2x$;

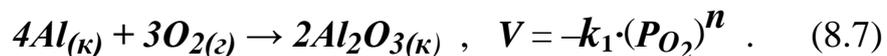
$C_A = C_A^0 - x$, $C_B = C_B^0 - 2x$, $C_D = C_D^0 + x$ – концентрации реагентов A , B и D для прямой реакции (*определяются по уравнению 8.6*);

$C_{A_0} = C_A^0 + x$, $C_{B_0} = C_B^0 + 2x$, $C_{D_0} = C_D^0 - x$ – концентрации реагентов A , B и D для обратной реакции (*определяются по уравнению 8.6*);

C^0_A, C^0_B, C^0_D – 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*).

Например:



В тоже время, скорость таких гетерогенных реакций сильно зависит от площади границы раздела фаз (*на поверхности которых эти реакции и протекают*). Поэтому, в частности, чем больше измельчена твёрдая фаза, тем активней идёт реакция с её участием. А 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 (8.7) следует записать как:

$$V = -k_2 \cdot (P_{O_2})^n \cdot S_{Al}, \quad (8.8)$$

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

Также скорость гетерогенных реакций может лимитироваться скоростью подвода или отвода реагентов из объемов фаз, составляющих рассматриваемую систему, к границе их раздела, на которой протекает интересующая нас реакция. В этом случае, в уравнение, аналогичное 8.8, подставляются концентрации реагентов уже не средние по всему объёму, а эффективные (*т.е. наблюдаемые в приграничном, реакционном слое*), а кроме того, по сравнению с аналогичной гомогенной реакции, могут измениться величины константы и порядков реакции.

На основе уравнений типа (8.4) и (8.5), путём разделения переменных в уравнении (8.4) 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, как



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

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau, \quad (8.10)$$

а для реакций других порядков:

$$C^{1-n} = C_0^{1-n} + (n-1) \cdot k\tau, \quad (8.11)$$

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:

$$1/C - 1/C_0 = k\tau \quad (\text{для реакций 2-го порядка}), \quad (8.12)$$

$$1/C^2 - 1/C_0^2 = 2k\tau \quad (\text{для реакций 3-го порядка}). \quad (8.13)$$

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

$$\gamma^m = k_2/k_1, \quad (8.14)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 ; $\gamma=2 \div 4$ – 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:

$$\ln k = \ln A - E_A / (RT) , \quad (8.15)$$

где E_A – энергия активации (*приблизительно 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:

$$\ln(k_2/k_1) = (E_A/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) , \quad (8.16)$$

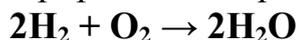
где k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 .

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 катализ (*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 – промогаторов.

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 выше рассмотренной 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.8.1*). И в этом случае, особенно важными являются расчет, 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 объему реактора одинаковы) (см. рис.8.2).

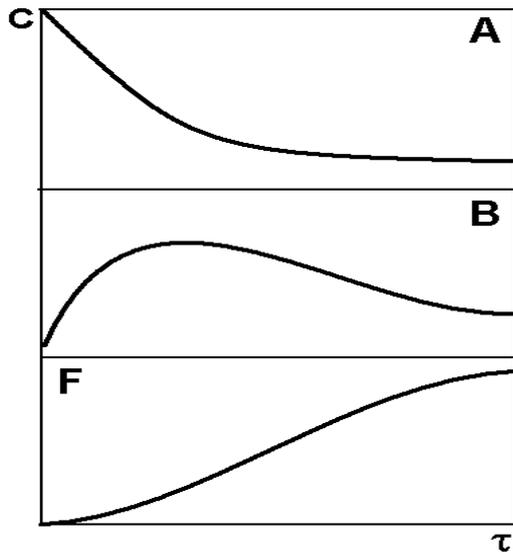


Рис.8.1. Зависимости концентраций реагентов (С) от времени протекания (τ) сложной реакции вида: **A→B→F**.

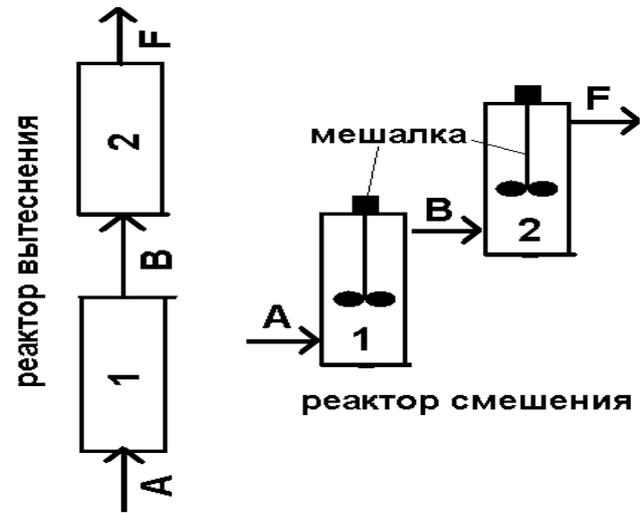


Рис.8.2. Схема получения промежуточного и конечного продуктов сложной реакции вида **A→B→F** с помощью системы из двух реакторов вытеснения или смешения.

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 $A + B \rightarrow D$ (8.17) (скорость которой $-dC_A/d\tau = -dC_B/d\tau = k \cdot C_A \cdot C_B$)

можно записать $C_A = a - x$, $C_B = b - x$, $C_D = d - x$,

где a , b и d – исходные концентрации веществ A, B и D, соответственно.

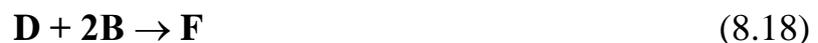
В результате чего, кинетическое уравнение реакции 8.17 будет иметь вид:

$$dx/d\tau = k \cdot (a - x)^2 \text{ (откуда можно получить } k\tau = 1/(a - x) - 1/a$$

или $x = a^2 k \tau / (1 + a k \tau)$, соответственно) в случае, когда $a=b$; либо $dx/d\tau = k \cdot (a - x) \cdot (b - x)$, откуда можно получить

$$kt = \frac{1}{a - b} \ln \left[\frac{(a - x) \cdot b}{a \cdot (b - x)} \right], \text{ в случае, когда } a \neq b.$$

А для элементарной реакции



(скорость которой можно определить как $dx/d\tau = -k \cdot C_D \cdot C_B^2$)

общее интегральное уравнение зависимости x от времени протекания данной реакции (τ) можно выразить как:

$$(k/V) \int_0^{\tau} d\tau = \int_0^x dx / ([n_{0,D}-x] \cdot [n_{0,B}-2x]^2), \quad (8.19)$$

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; $C_D=(C_{0,D}-x)/V$ и $C_B=(C_{0,B}-2x)/V$ – молярные концентрации реагентов **D** и **B** в момент времени τ .

При этом, если реакция 8.18 является автокаталитической (*т.е. её скорость увеличивается с увеличением C_F , поскольку вещество **F** является катализатором данной реакции*) мы получаем уравнение:

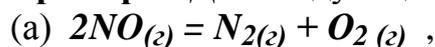
$$(k/V) \int_0^{\tau} d\tau = \int_0^x dx / ([n_{0,F}+x] \cdot [n_{0,D}-x] \cdot [n_{0,B}-2x]^2), \quad (8.20)$$

А если вещество **D** взято в избытке – уравнение 8.20 преобразуется к виду:

$$(k/V) \int_0^{\tau} d\tau = \int_0^x dx / ([n_{0,F}+x] \cdot [n_{0,B}-2x]^2). \quad (8.21)$$

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

$$\vec{V} = \vec{k} \cdot [CH_4]^2 \quad \text{и} \quad \overleftarrow{V} = \overleftarrow{k} \cdot [C_3H_8] .$$

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 8.01(1) ... 8.30(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 8.01(2) ... 8.30(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 молярных 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 молярной 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.

номер задания	уравнение реакции	номер задания	уравнение реакции	номер задания	уравнение реакции
8.01	$A+B=C_T+2D$	8.11	$A_T+B=C_T+2D$	8.21	$A+B=C_T+2D$
8.02	$2A+C_T=3D$	8.12	$A+2C_T=3D_T$	8.22	$2A+C_T=D$
8.03	$A+2B=C+D_T$	8.13	$A+2B=C_T+D$	8.23	$A+2B_T=C+D$
8.04	$A+B_T+C=2D$	8.14	$A+B_T+C=2D$	8.24	$A+B+C=2D_T$
8.05	$A=B_T+2C$	8.15	$A=B_T+2C$	8.25	$A=B_T+2C$
8.06	$2A=B+2C_T$	8.16	$2A=B+2C_T$	8.26	$2A=B+2C_T$
8.07	$2A+B=C_T+2D$	8.17	$2A+B=C_T+2D$	8.27	$2A+B_T=C+2D_T$
8.08	$A+B_T+2C=3D$	8.18	$A+2B_T+2C=D$	8.28	$A+2B_T+2C=D$
8.09	$A+B=C+D_T$	8.19	$A+B=C+D_T$	8.29	$A+B=C+D_T$
8.10	$A+2B=2C_T+D$	8.20	$A+2B=2C_T+D$	8.30	$A+2B=2C_T+D$

Пример решения, применительно к условиям заданий 8.01(2) ... 8.30(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, а также дополнительные задания по химической кинетике приведены в приложении б.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия элементов. -М.: МГТУ, 2007. -176 с.
2. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. Физическая химия. -СПб.: Лань, 2012. -464с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. -М.: Высшая школа, 2002.
4. Блинов Л.Н., Гутенев М.С., Перфилова И.Л., Соколов И.А., Соколова Т.В., Юмашева Л.В. Химия. -СПб.: Лань, 2012.
5. Буданов В.В., Ломова Т.Н., Рыбкин В.В. Химическая кинетика. -СПб.: Лань, 2014. -284с
6. Васюкова А.Н., Задачаина О.П., Насонова Н.В. Типовые расчеты по физической и коллоидной химии. -СПб.: Лань, 2014. -140с.
7. Гельфман, М.И., Кирсанова Н.В., Ковалевич О.В., Салищева О.В. Практикум по коллоидной химии. -СПб.: Лань, 2005. -256с.
8. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. -СПб.: Лань, 2010. -333с.
9. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. -СПб.: Лань, 2003.
10. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. -М.: Интеграл–Пресс, 2008. -240с.
11. Глинка Н.Л. Общая химия. -Л.: Химия, 1985. -704с.
12. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. -Киев.: Наукова думка, 1987.
13. Дибров И.А. Неорганическая химия. -СПб.: Лань, 2001.
14. Захарова И.М., Кузнецов А.К. Лабораторный практикум по курсу «Физико–химия полимеров». -Иваново : ИГХТУ, 2007. -98с.
15. Коровин Н.В. Общая химия. -М.: Высшая школа, 2006. -558 с.
16. Егоров В.В., Воробьева Н.И., Сильвестрова И.Г. Неорганическая и аналитическая химия. Аналитическая химия. -СПб.: Лань, 2014. -143с.
17. Пуховская С.Г., Фомина Н.А. Координационные соединения. -Иваново: ИГХТУ, 2011. -112с.
18. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико–химических величин. -СПб.: Иван Федоров, 2002.
19. Салем Р.Р. Физическая химия. Термодинамика. -М.: Физматлит, 2004. -350с.
20. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. -М.: Высшая школа, 2001.
21. Суворов А.В., Никольский А.Б. Общая химия. -СПб.: Химия, 1997.
22. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. -М.: Высшая школа, 2004.
23. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. -СПб.: Лань, 2010. -412с.

Электронные ресурсы:

e-library.ru + e.lanbook.com + nglib.ru + ximuk.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																			
	II	Li	3	6,939	Be	4	9,012											Ne	10	20,18																			
III	Na	11	22,98	Mg	12	24,31	IIIb		IVb		Vb		VIb		VIIb		VIIIb																						
IV	K	19	39,10	Ca	20	40,08	SC	21	Ti	22	V	23	Cr	24	Mn	25	Fe	26	Co	27	Ni	28	Cu	29	Zn	30	Ga	31	Ge	32	As	33	Se	34	Br	35	Kr	36	83,80
V	Rb	37	85,47	Sr	38	87,62	V	39	Zr	40	Nb	41	Mo	42	Tc	43	Ru	44	Rh	45	Pd	46	Ag	47	Cd	48	In	49	Sn	50	Sb	51	Te	52	I	53	Xe	54	131,3
VI	Cs	55	132,9	Ba	56	137,3	* La	57	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Rn	86	222
VII	Fr	87	223	Ra	88	226	* Ac	89	Ku	104																													
*	S ¹			S ²			d ¹		d ²		d ³		d ⁴		d ⁵		d ⁶		d ⁷		d ⁸		d ⁹		d ¹⁰		p ¹		p ²		p ³		p ⁴		p ⁵		p ⁶		
							f ²		f ³		f ⁴		f ⁵		f ⁶		f ⁷		f ^{7'}		f ⁸		f ⁹		f ¹⁰		f ¹¹		f ¹²		f ¹³		f ¹⁴		f ^{14'}				
*	Лантаноиды						Ce	58	Pr	59	Nd	60	Pm	61	Sm	62	Eu	63	Gd	64	Tb	65	Dy	66	Ho	67	Er	68	Tm	69	Yb	70	Lu	71					
							140,1	140,9	144,2	143,3	144,2	145,9	150,3	151,9	157,2	158,9	162,5	164,9	167,3	172,0	173,0	174,9	175,9	178,5	180,9	183,8	186,2	190,2	195,1	196,9	200,6	207,2	208,9	209	210	222			
*	Актинοиды						Th	90	Pa	91	U	92	Np	93	Pu	94	Am	95	Cm	96	Bk	97	Cf	98	Es	99	Fm	100	Md	101	No	102	Lr	103					
							232,0	231	238,0	238,0	238,0	237	244	243	247	251	257	254	253	247	247	247	257	254	253	253	253	254	254	252	252	251	251	251	251	251	251		

Приложение 2.

Таблица электроотрицательности химических элементов (по Л. Полингу)

№	Элемент	X	№	Элемент	X	№	Элемент	X
1	H	2,20	33	As	2,18	65	Tb	–
2	He	–	34	Se	2,55	66	Dy	1,22
3	Li	0,98	35	Br	2,96	67	Ho	1,23
4	Be	1,57	36	Kr	–	68	Er	1,24
5	B	2,04	37	Rb	0,82	69	Tm	1,25
6	C	2,55	38	Sr	0,95	70	Yb	–
7	N	3,04	39	Y	1,22	71	Lu	1,0
8	O	3,44	40	Zr	1,33	72	Hf	1,3
9	F	3,98	41	Nb	1,6	73	Ta	1,5
10	Ne	–	42	Mo	2,16	74	W	1,7
11	Na	0,93	43	Tc	2,10	75	Re	1,9
12	Mg	1,31	44	Ru	2,2	76	Os	2,2
13	Al	1,61	45	Rh	2,28	77	Ir	2,2
14	Si	1,90	46	Pd	2,20	78	Pt	2,2
15	P	2,19	47	Ag	1,93	79	Au	2,4
16	S	2,58	48	Cd	1,69	80	Hg	1,9
17	Cl	3,16	49	In	1,78	81	Tl	1,8
18	Ar	–	50	Sn	1,96	82	Pb	1,8
19	K	0,82	51	Sb	2,05	83	Bi	1,9
20	Ca	1,00	52	Te	2,1	84	Po	2,0
21	Sc	1,36	53	I	2,66	85	At	2,2
22	Ti	1,54	54	Xe	2,60	86	Rn	–
23	V	1,63	55	Cs	0,79	87	Fr	0,7
24	Cr	1,66	56	Ba	0,89	88	Ra	0,9
25	Mn	1,55	57	La	1,10	89	Ac	1,1
26	Fe	1,83	58	Ce	1,12	90	Th	1,3
27	Co	1,88	59	Pr	1,13	91	Pa	1,5
28	Ni	1,91	60	Nd	1,14	92	U	1,7
29	Cu	1,90	61	Pm	–	93	Np	1,3
30	Zn	1,65	62	Sm	1,17	94	Pu	1,3
31	Ga	1,81	63	Eu	–			
32	Ge	2,01	64	Gd	1,20			

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	Р	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	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н	-	-
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	Н	М	Н	-	Н	-	-	-	М	-	-	-
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	М	М	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Н	Р	-	-	Н	-	-	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	90,0
$Fe(OH)_3 (к)$	-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)
$FeCO_3(k)$	-744,8	-637,9	92,9
$FeCl_3(k)$	-405,0	-336,4	130,1
$FeSO_4(k)$	-922,6	-829,7	107,5
$FeCl_2(k)$	-341,0	-302,1	119,7
$Cl_2(r)$	0	0	223,0
$H_2(r)$	0	0	130,6
$H_2O(r)$	-241,8	-228,8	188,7
$H_2O(x)$	-285,8	-237,5	70,0
$H_2S(r)$	-20,2	-33,0	205,6
$K_2O(k)$	-361,5	-193,3	87,0
$K_2SO_4(k)$	-1433,4	-1316,4	175,7
$MgO(k)$	-601,2	-569,6	26,9
$Mg(OH)_2(k)$	-924,7	-833,7	63,1
$MgCO_3(k)$	-1096,2	-1029,3	65,7
$NH_3(r)$	-46,2	-16,6	192,5
$NH_4OH(x)$	-366,7	-263,8	179,9
$Na_2O(k)$	-430,6	-376,6	71,1
$Na_2CO_3(k)$	-1129,0	-1047,7	136,0
$Na_2SO_4(k)$	-1384,0	-1266,8	149,4
$S(р, ind)$	0	0	31,9
$SO_2(r)$	-296,9	-300,4	248,1
$SO_3(r)$	-395,2	-370,4	256,2
$SiO_2(k)$	-859,3	-803,8	42,1
$ZnO(k)$	-349,0	-318,2	43,5
$ZnSO_4(k)$	-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 $K_c = 100 \text{ (моль/л)}^3 = 1 \times 10^{11} \text{ (моль/м}^3\text{)}^3$.

Определить K_p и равновесный состав системы.

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

		$2A_{(к)}$	+	B	=	$2E$	+	$2F$
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.

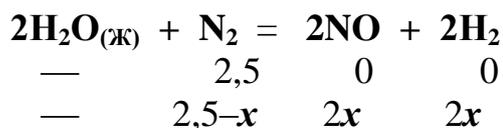
После чего, вычисления повторяются в той же последовательности до тех пор пока длина отрезка существования x , полученного в ходе этих вычислений, не станет меньше необходимой точности определения x (в случае, если требуются две точные значащие цифры, они на верхней и нижней границах отрезка существования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

$n_{\text{NO}} = 2,5-0,25 = 2,25$ 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 , $P_B = 2P_D$ 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:

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

Затем, для полученного истинного порядка реакции усредняем значения константы скорости реакции по формуле: $k_{ср} = \sum k_j / N$, где k_j 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 ($\Delta k_{ср}$) и относительную (ε) ошибку определения $k_{ср}$ находим по следующим формулам:

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

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

$t=2.8$ – 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 $C_1^{l-1} = C_0^{l-1} + (l-1) \cdot k\tau_1$ (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 $\tau = ([C_0 \cdot (1-X/100)]^{l-1} - C_0^{l-1}) / [(l-1) \cdot k]$ (при $l \neq 1$).

Задания 8.01(3) ... 8.30(3)

По представленной зависимости общего давления P реакционной смеси от времени τ протекания реакции при постоянном объёме $V=3$ л и температуре T_1 – определить концентрации C_j (моль/л) каждого из веществ в системе в каждый из моментов времени τ . Определить аналитически порядок реакции. Для полученного порядка реакции – усреднить значения константы скорости реакции, а также найти абсолютную и относительную ошибку её определения. Определить какое количество молей исходного вещества прореагирует к моменту времени τ_1 (см. таблицу). Определить для заданной реакции период полупревращения и время, за которое прореагирует 10% исходного вещества. По приведённым в таблице значениям константы скорости реакции при температурах T_2 и T_3 – определить энергию активации, а также константу скорости заданной реакции при температуре T_4 (см. таблицу). Нанести все 4-е полученных значения константы скорости заданной реакции при разных температурах на график $\ln k = f(1/T)$.

(8.01) $2\text{NO}_2=2\text{NO}+\text{O}_2$

τ, C	0	60	120	150	180	300
P, кПа	5,246	5,690	6,005	6,130	6,240	6,570

τ_1, C	T_1, K	T_2, K	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
200	631	656	7,700	592	0,844	667

(8.02) $2\text{F}_2\text{O}=2\text{F}_2+\text{O}_2$

$\tau \times 10^{-3}, \text{C}$	0	1,2	2,4	6,0	12,0	24,0
P, кПа	4,515	4,661	4,787	5,092	5,432	5,820

$\tau_1 \times 10^{-3}, \text{C}$	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
3	543	523	$1,45 \times 10^{-2}$	570	0,324	590

(8.03) $2\text{N}_2\text{O}=2\text{N}_2+\text{O}_2$

τ	0	30	60	120	240	300
P	1200,	1233,	1265,	1324,	1423,	1464,

τ_1, C	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
200	938	813	$1,702 \times 10^{-5}$	783	$4,63 \times 10^{-6}$	777

(8.04) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}=\text{C}_2\text{H}_4+\text{HBr}$

τ, C	0	30	60	120	240	300
P, кПа	5,762	6,179	6,566	7,258	8,366	8,806

τ_1, C	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
200	693	710	$6,591 \times 10^{-3}$	683	$1,398 \times 10^{-3}$	673

(8.05) $2\text{NO}_2=2\text{NO}+\text{O}_2$

τ, C	0	30	60	120	150	240
P, кПа	5,454	5,966	6,316	6,764	6,916	7,224

τ_1, C	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
200	656	631	3,400	673	12,800	623

(8.06) $2\text{F}_2\text{O}=2\text{F}_2+\text{O}_2$

$\tau \times 10^{-3}, \text{C}$	0	1,2	2,4	6,0	12,0	24,0
P, кПа	4,348	4,385	4,421	4,522	4,671	4,910

$\tau_1 \times 10^{-3}, \text{C}$	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
10	523	543	$5,720 \times 10^{-2}$	583	0,6908	500

(8.07) $2\text{O}_3=3\text{O}_2$

τ, C	0	30	50	70	100	120
$P, \text{кПа}$	17,609	20,628	22,041	23,109	24,242	24,772

τ_1, C	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
80	353	343	$5,0 \times 10^{-3}$	373	$9,3 \times 10^{-2}$	365

(8.08) $2\text{NO}_2=2\text{NO}+\text{O}_2$

τ, C	0	30	60	120	150	240
$P, \text{кПа}$	5,537	6,195	6,600	7,073	7,223	7,513

τ_1, C	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
200	666	631	3,400	673	12,800	623

(8.09) $2\text{F}_2\text{O}=2\text{F}_2+\text{O}_2$

$\tau \times 10^{-3}, \text{C}$	0	1,2	2,4	6,0	12,0	24,0
$P, \text{кПа}$	4,806	5,723	6,134	6,621	6,874	7,029

$\tau_1 \times 10^{-3}, \text{C}$	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
10	578	543	$5,720 \times 10^{-2}$	583	0,6908	500

(8.10) $\text{HCOH}=\text{H}_2+\text{CO}$

$\tau \times 10^{-6}, \text{C}$	0	1,2	2,4	6,0	18,0	24,0
$P, \text{кПа}$	49,461	69,738	78,222	87,865	94,591	95,601

$\tau_1 \times 10^{-6}, \text{C}$	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
10	880	783	$3,6 \times 10^{-6}$	842	$2,7 \times 10^{-5}$	819

(8.11) $(\text{CH}_3)_2\text{O}=\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{CO}$

τ, C	0	60	120	150	240	300
$P, \text{кПа}$	53,503	77,825	96,634	104,357	122,384	131,053

τ_1, C	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
200	825	695	$5,414 \times 10^{-6}$	751	$1,27 \times 10^{-4}$	768

(8.12) $2\text{O}_3=3\text{O}_2$

τ, C	0	30	50	70	120	150
$P, \text{кПа}$	13,119	14,031	14,567	15,053	16,074	16,575

τ_1, C	$T_1,$	T_2, K	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
100	343	346	$6,839 \times 10^{-3}$	369	$6,457 \times 10^{-2}$	361

(8.13) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}=\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_2+\text{CO}$

τ, C	0	114	219	299	500	564
------------------	---	-----	-----	-----	-----	-----

P, кПа	55,986	99,042	127,168	140,498	156,761	159,693
--------	--------	--------	---------	---------	---------	---------

τ_1, C	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
450	825	840	$9,20 \times 10^{-3}$	780	$5,05 \times 10^{-4}$	820

(8.14) $2\text{N}_2\text{O}=2\text{N}_2+\text{O}_2$

τ, C	0	50	100	150	400	600
P, кПа	506,0	515,5	524,6	533,4	572,6	599,0

τ_1, C	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
500	890	830	$9,20 \times 10^{-5}$	920	$1,98 \times 10^{-3}$	900

(8.15) $2\text{N}_2\text{O}_5=2\text{N}_2\text{O}_4+\text{O}_2$

τ, C	0	150	325	700	1400	1800
P, кПа	74,031	77,27	80,69	86,90	95,30	98,71

τ_1, C	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
1000	318	325	$1,15 \times 10^{-3}$	310	$2,86 \times 10^{-4}$	335

(8.16) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}=\text{C}_2\text{H}_4+\text{HBr}$

τ, C	0	200	400	1600	2400	3600
P, кПа	48,00	55,22	61,35	82,96	89,21	93,44

τ_1, C	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
1000	680	700	$2,60 \times 10^{-3}$	625	$2,27 \times 10^{-5}$	650

(8.17) $\text{C}_2\text{H}_4=\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$

τ, C	0	200	400	800	1000	1200
P, кПа	79,991	94,100	103,982	116,904	121,359	124,979

τ_1, C	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
500	1120	1060	$2,71 \times 10^{-2}$	1160	0,316	1100

(8.18) $(\text{CH}_3)_2\text{O}=\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{CO}$

τ, C	0	390	777	1195	2540	3155
P, кПа	41,604	54,386	65,050	74,915	97,176	103,841

τ_1, C	T_1, K	$T_2,$	k_2	T_3, K	k_3	T_4, K
1500	747	800	$1,39 \times 10^{-3}$	760	$1,73 \times 10^{-4}$	770

(8.19) $2\text{N}_2\text{O}_5=2\text{N}_2\text{O}_4+\text{O}_2$

$\tau \times 10^{-3}, \text{C}$	0	0,5	1,0	1,5	2,4	2,9
---------------------------------	---	-----	-----	-----	-----	-----

P, кПа	39,660	44,904	48,757	51,605	54,943	56,159
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

$\tau_1 \times 10^{-3}, \text{ с}$	$T_1, \text{ K}$	$T_2,$	k_2	$T_3, \text{ K}$	k_3	$T_4, \text{ K}$
1,7	318	330	$1,79 \times 10^{-3}$	340	$4,12 \times 10^{-3}$	305

(8.20) $\text{HCHO}=\text{H}_2+\text{CO}$

$\tau \times 10^{-6}, \text{ с}$	0	1,0	2,0	3,0	5,0	6,0
P, кПа	13,329	13,980	14,575	15,107	16,052	16,472

$\tau_1 \times 10^{-6}, \text{ с}$	$T_1, \text{ K}$	$T_2,$	k_2	$T_3, \text{ K}$	k_3	$T_4, \text{ K}$
4,5	842	783	$3,60 \times 10^{-6}$	880	$8,56 \times 10^{-5}$	800

(8.21) $(\text{CH}_3)_2\text{O}=\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{CO}$

$\tau, \text{ с}$	0	180	390	600	960	1194
P, кПа	41,593	47,685	54,215	60,233	69,401	74,514

$\tau_1, \text{ с}$	$T_1, \text{ K}$	$T_2,$	k_2	$T_3, \text{ K}$	k_3	$T_4, \text{ K}$
800	298	290	$1,30 \times 10^{-4}$	330	$2,66 \times 10^{-2}$	310

(8.22) $\text{C}_2\text{H}_4=\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$

$\tau, \text{ с}$	0	300	600	1200	1500	1800
P, кПа	66,650	72,174	76,854	84,348	87,396	90,086

$\tau_1, \text{ с}$	$T_1, \text{ K}$	$T_2,$	k_2	$T_3, \text{ K}$	k_3	$T_4, \text{ K}$
1000	1075	1050	$2,07 \times 10^{-2}$	1100	$7,64 \times 10^{-2}$	1150

(8.23) $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2=\text{C}_2\text{H}_6+\text{N}_2$

$\tau \times 10^{-3}, \text{ с}$	0	0,5	1,0	1,5	3,0	4,0
P, кПа	10,201	11,785	13,120	14,263	16,709	17,763

$\tau_1 \times 10^{-3}, \text{ с}$	$T_1, \text{ K}$	$T_2,$	k_2	$T_3, \text{ K}$	k_3	$T_4, \text{ K}$
2500	560	550	$1,49 \times 10^{-4}$	600	$6,75 \times 10^{-3}$	610

(8.24) $\text{HCHO}=\text{H}_2+\text{CO}$

$\tau \times 10^{-6}, \text{ с}$	0	2	4	8	10	12
P, кПа	33,325	34,509	35,614	37,607	38,511	39,360

$\tau_1 \times 10^{-6}, \text{ с}$	$T_1, \text{ K}$	$T_2,$	k_2	$T_3, \text{ K}$	k_3	$T_4, \text{ K}$
5	783	720	$2,91 \times 10^{-7}$	820	$1,32 \times 10^{-5}$	750

(8.25) $2\text{N}_2\text{O}_5=2\text{N}_2\text{O}_4+\text{O}_2$

$\tau \times 10^{-3}, \text{ с}$	0	0,24	0,42	0,96	1,56	2,28
----------------------------------	---	------	------	------	------	------

P, кПа	88,2	100,9	108,3	121,8	128,1	130,9
--------	------	-------	-------	-------	-------	-------

$\tau_1 \times 10^{-3}, \text{ с}$	$T_1, \text{ K}$	$T_2,$	k_2	$T_3, \text{ K}$	k_3	$T_4, \text{ K}$
500	328	320	$7,35 \times 10^{-4}$	350	$9,06 \times 10^{-3}$	340



$\tau, \text{ с}$	0	80	160	300	400	500
P, кПа	14,093	14,648	15,180	16,063	16,661	17,222

$\tau_1, \text{ с}$	$T_1, \text{ K}$	$T_2,$	k_2	$T_3, \text{ K}$	k_3	$T_4, \text{ K}$
250	565	600	$6,75 \times 10^{-2}$	550	$1,49 \times 10^{-4}$	607



$\tau, \text{ с}$	0	60	120	150	180	300
P, кПа	5,047	5,243	5,411	5,487	5,557	5,796

$\tau_1, \text{ с}$	$T_1, \text{ K}$	$T_2,$	k_2	$T_3, \text{ K}$	k_3	$T_4, \text{ K}$
200	607	656	7,700	592	0,844	667



$\tau \times 10^{-3}, \text{ с}$	0	1,2	2,4	6,0	12,0	24,0
P, кПа	4,822	5,810	6,223	6,694	6,930	7,071

$\tau_1 \times 10^{-3}, \text{ с}$	$T_1, \text{ K}$	$T_2,$	k_2	$T_3, \text{ K}$	k_3	$T_4, \text{ K}$
3	580	523	$1,45 \times 10^{-2}$	570	0,324	590



$\tau, \text{ с}$	0	30	60	120	240	300
P, кПа	1126,8	1130,6	1134,3	1141,8	1156,5	1163,6

$\tau_1, \text{ с}$	$T_1, \text{ K}$	$T_2,$	k_2	$T_3, \text{ K}$	k_3	$T_4, \text{ K}$
200	880	813	$1,702 \times 10^{-5}$	783	$4,635 \times 10^{-6}$	777



$\tau, \text{ с}$	0	30	60	120	240	300
P, кПа	5,629	5,791	5,948	6,250	6,802	7,056

$\tau_1, \text{ с}$	$T_1, \text{ K}$	$T_2,$	k_2	$T_3, \text{ K}$	k_3	$T_4, \text{ K}$
200	677	710	$6,591 \times 10^{-3}$	683	$1,398 \times 10^{-3}$	695

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. При этом, 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. Потом, известный русский ученый–химик профессор С.А. Шукарев. А с 1954 по 1972 год – доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения Инженерно–физического факультета в 1976 году кафедра Химии снова вошла в его состав. В это время на кафедре стали развиваться, в основном, три научно–технологических направления: (1) создание новых композиционных оптических материалов; (2) разработка химических сенсоров и (3) технология оптического волокна.

В последующие годы сотрудники кафедры (*и прежде всего, профессора А.Ф. Новиков и М.В. Успенская*) существенно переработали методику преподавания курса химии – адаптировав её 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 автоматики.

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 в лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслей 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 ведётся 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 ещё одним из приоритетных направлений 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, 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 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 (*кафедры химии и молекулярной биологии (ИХиБТ) и кафедры 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 кафедре ИТТЭК под руководством профессора М.В. Успенской ведутся работы по направлениям, связанным с созданием материалов для фармакологии и регенеративной медицины, предметов санитарно–гигиенического назначения, а также биосовместимых и биодеградируемых материалов.

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

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

Кроме того, на базе кафедр НИУ ИТМО под руководством профессора М.В. Успенской создан Международный научно–исследовательский институт биоинженерии – что значительно расширяет экспериментальную базу и научный потенциал кафедр и способствует повышению уровня подготовки кадров высшей категории.

Владимир Станиславович Сибирцев

Экспериментальные методы исследования физико–химических систем.

**Часть 1. Основы теории строения вещества
и физико–химических превращений.**

Учебное пособие

В авторской редакции
Редакционно–издательский отдел Университета ИТМО
Зав. РИО
Подписано к печати
Заказ №
Тираж
Отпечатано на ризографе

Н.Ф. Гусарова

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