

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №7.

Тема: Химическая термодинамика.

Учебно-целевые задачи: Изучить основные понятия и законы термодинамики. Научиться рассчитывать тепловые эффекты реакций и прогнозировать направление протекания химических процессов. Экспериментальным путем определить тепловой эффект.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ рассчитывать энергетические характеристики химических процессов, прогнозировать направление и глубину их протекания, рассчитывать равновесные концентрации веществ по известным исходным концентрациям и константе равновесия;
- ✓ рассчитывать количества компонентов растворов заданной концентрации и готовить растворы определенной концентрации;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Основные понятия термодинамики: система, процесс, параметры, функции.
2. Первое начало термодинамики. Энтальпия.
3. Закон Гесса и следствия из него.
4. Второе начало термодинамики. Энтропия.
5. Энергия Гиббса. Критерии самопроизвольности процессов: энтальпийный и энтропийный факторы.
6. Биоэнергетика.

Термодинамика изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы.

Процесс – это переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.

Термодинамика изучает все объекты, рассматривая их особой структурой, называемой системой.

Системой называют тело или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды. Исходя из характера взаимодействия различных систем с окружающей средой, их подразделяют на открытые, закрытые и изолированные системы.

Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом.

Закрытой называют систему, в которой отсутствует обмен вещества с окружающей средой, но она может обмениваться с ней энергией.

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Понятие изолированная система является идеальным (абстрактным), так как на практике не существует материала, который абсолютно не проводил бы теплоту. Таким образом, абсолютно изолированных систем в природе нет.

Система может быть **гомогенной** (однородной) или **гетерогенной** (неоднородной). Система является гомогенной, если все ее составные части находятся в одном агрегатном состоянии, т.е. между ними отсутствует поверхность раздела. Примером такой системы является плазма крови. В гетерогенной системе можно выделить поверхность раздела между различными составляющими этой системы, таким системам характерна неоднородность, они содержат несколько фаз. **Фаза** – однородная часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделенная от других частей видимой поверхностью раздела, при переходе через которую физические и химические свойства резко изменяются. Различные биологические объекты, такие как, человек или клетки живых организмов являются примерами гетерогенных систем.

Реакции, протекающие в гомогенной системе, развиваются во всем ее объеме, и называются гомогенными. Реакции, происходящие на границе раздела фаз, называются гетерогенными.

Совокупность всех физических и химических свойств системы называется **состоянием системы**. Состояние системы характеризуется **параметрами**, которые подразделяются на **экстенсивные** и **интенсивные**.

Экстенсивные параметры – параметры, значения которых пропорциональны числу частиц в системе (масса, объем, количество вещества). **Интенсивные параметры** – параметры, значения которых не зависят от количества частиц в системе (температура, давление). Параметры, описывающие состояние системы, называются **функциями**. Одним из свойств любой функции состояния является независимость ее изменения от способа, или, как говорят, от пути реализации процесса. Функции состояния могут быть использованы для создания уравнения, описывающего термодинамический процесс (закон Бойля–Мариотта, уравнение Клайперона–Менделеева). Эти уравнения позволяют описать конкретный термодинамический процесс, что и является конечной целью термодинамики.

§2. Первый закон термодинамики. Энтальпия

Немецкий врач Юлиус Роберт Майер работал на острове Ява, и в те годы обычной медицинской процедурой было кровопускание. Майер обратил внимание на то, что венозная кровь матросов, которых он лечил, светлее, чем была в северных широтах, и близка по цвету артериальной. Майер знал: изменение окраски крови связано с поглощением кислорода (насыщенная кислородом артериальная кровь светлее лишенной кислорода венозной). Ученый смог дать правильное объяснение обнаруженному им явлению. В жарком климате для поддержания постоянной температуры тела организм должен вырабатывать меньше теплоты, поэтому на

окисление пищи расходуется меньше кислорода и кровь почти не темнеет. Майер сформулировал важнейший для термодинамики вывод о том, что теплота и работа могут превращаться друг в друга. Кроме того, он впервые установил количественное соотношение между теплотой и работой, вычислив так называемый **механический эквивалент теплоты**.

Формулирование первого закона термодинамики завершил немецкий физик Рудольф Юлиус Эмануэль Клаузиус. Из принципа эквивалентности теплоты и работы, заключил он, следует, что система обладает особым свойством, изменение которого равно алгебраической сумме теплоты и работы. Позднее это свойство получило название **внутренней энергии (U)**.

Одна из основных функций состояния системы – полная энергия системы E , которая представляет собой сумму трех составляющих: кинетической энергии $E_{\text{кин}}$ движущейся системы, потенциальной энергии $E_{\text{пот.}}$, обусловленной воздействием на систему внешних силовых полей, и внутренней энергии системы U : $E = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот.}} + U$

При термодинамическом описании предполагают, что система находится в состоянии относительного покоя ($E_{\text{кин.}} = 0$) и воздействие внешних полей пренебрежимо мало ($E_{\text{пот.}} = 0$). Тогда полная энергия системы определяется запасом ее внутренней энергии ($E = U$). Для термодинамического анализа характеристической величиной является изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Внутренняя энергия, как и любое термодинамическое свойство системы, является функцией состояния, т.е. изменение ее не будет зависеть от того, через какие промежуточные стадии идет процесс, а будет определяться только исходным и конечным состоянием системы. Это положение вытекает из закона сохранения энергии, согласно которому **энергия не исчезает и не возникает вновь, а лишь переходит из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях**. В соответствии с этим законом, выражающим первое начало термодинамики, общий запас внутренней энергии остается постоянным, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой, т.е. в изолированных системах, в ходе процессов возможно лишь перераспределение внутренней энергии между отдельными составляющими системы.

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии применительно к макроскопическим системам. Согласно первому закону термодинамики

Сообщенная системе теплота расходуется на приращение внутренней энергии и на совершение работы против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A$$

Уравнение представляет собой математическое выражение первого начала термодинамики. Выражение работы против внешних сил, в частности, против внешнего давления, в изобарно-изотермических условиях, в которых функционируют живые организмы, может быть записано:

$$A = p \Delta V, \text{ тогда } Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Через U_1, U_2 обозначен запас внутренней энергии в исходном и конечном состояниях, V_1, V_2 – значения объема в исходном и конечном состояниях системы. Вводя функцию состояния системы $H=U+p\Delta V$, называемую **энтальпией (теплосодержанием)** системы получаем:

$$Q=H_2 - H_1 =\Delta H$$

Название энтальпия (от греч. «энтальпо» – «нагреваю») ввел нидерландский физик Хейке Камерлинг – Оннес.

Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при проведении химических реакций в изобарно-изотермических условиях, характеризуется изменением энтальпии системы и называется **энтальпией реакции ΔH_p** .

Химические реакции, сопровождающиеся поглощением или выделением теплоты, подразделяются на **экзотермические** и **эндотермические**.

Экзотермические процессы сопровождаются выделением энергии из системы в окружающую среду. В результате таких процессов энтальпия системы уменьшается ($\Delta H < 0$).

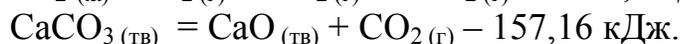
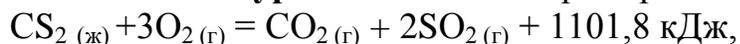
Эндотермические процессы сопровождаются поглощением энергии системой из окружающей среды, следовательно, энтальпия системы повышается ($\Delta H > 0$).

Энтальпия системы является экстенсивным параметром и зависит от количества вещества, температуры и давления, поэтому изменение энтальпии в результате химической реакции определяют при стандартных условиях.

Стандартные условия: давление – 760 мм рт. ст.=101325 Па, Температура – 298 К $\approx 25^\circ\text{C}$

Значения ΔH зависят от природы веществ, и от условий их существования, и от характера рассматриваемого процесса. Поэтому их принято унифицировать, относя к так называемому стандартному состоянию. Под последним подразумевают стандартные значения давления и температуры, для кристаллических и жидких веществ их устойчивое состояние при $p=1$ атм., а для газов их состояние под атмосферным давлением и при условии, что они обладают свойствами, присущими им при очень низких давлениях, т.е. являются идеальными газами. Для веществ в растворе принимают их концентрацию $C(X) = 1$ моль/л, причем предполагается, что раствор ведет себя, как и при весьма небольших (точнее при бесконечно малых) концентрациях, т.е. является идеальным раствором.

Стандартная энтальпия реакции (ΔH°_p) представляет собой энергетическую характеристику химической реакции, проводимой в стандартных условиях. Химические уравнения реакции, для которых указано значение энтальпии реакции, называют **термохимическими уравнениями**. Например:



В термодинамических расчетах для оценки энергетического состояния веществ используют понятие **стандартных энтальпий образования** этих веществ.

Стандартная энтальпия образования простых веществ (ΔH°_{298}) в их наиболее термодинамически устойчивом агрегатном и аллотропном состоянии при стандартных условиях принимается равной нулю.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества (ΔH°_{298}) равна энтальпии реакции получения 1 моль данного вещества из простых веществ при стандартных условиях.

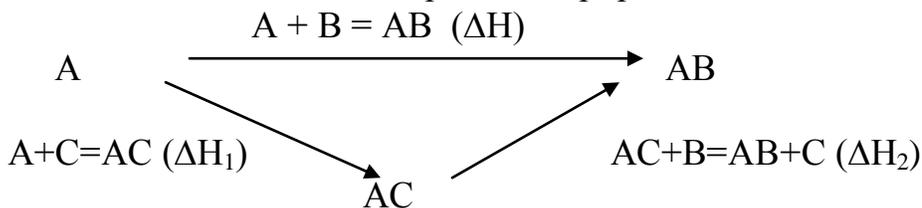
Значение стандартной энтальпии образования сложного вещества зависит от природы вещества и его агрегатного состояния. Числовые значения стандартных энтальпий образования являются справочными величинами.

§3. Закон Гесса

Важнейшим постулатом термохимии является **закон Гесса**, или закон постоянства сумм тепловых эффектов реакций, установленный русским химиком Германом Ивановичем Гессом

Тепловой эффект химической реакции зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов реакции и не зависит от пути реализации процесса, т.е. от пути перехода от начального состояния к конечному.

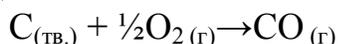
Закон Гесса можно проиллюстрировать схемой:



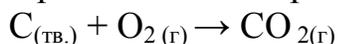
Образование соединения АВ представлено двумя путями: непосредственным синтезом из компонентов (ΔH) или через стадию образования промежуточного соединения АС (ΔH_1), которое, реагируя с В (ΔH_2) дает тот же конечный продукт. В соответствии с законом Гесса тепловой эффект прямого синтеза АВ равен сумме тепловых эффектов реакций с участием промежуточного продукта АС, т.е.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

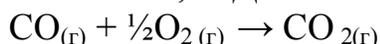
Закон Гесса, хотя и был сформулирован раньше первого закона термодинамики, по сути, является его следствием и отражает тот факт, что тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии или энтальпии, которые есть функции состояния, не зависящие от пути перехода из одного состояния в другое. Закон Гесса позволяет вычислять тепловые эффекты реакций, если по какой-либо причине это невозможно сделать экспериментально. Для этого «неизмеряемую» реакцию нужно скомбинировать из нескольких «измеряемых». Например, непосредственно измерить тепловой эффект реакции



при сжигании твердого углерода в эквивалентном количестве кислорода не удастся, поскольку наряду с СО всегда образуется и СО₂. Однако тепловой эффект данной реакции можно рассчитать, измерив его у двух других реакций:

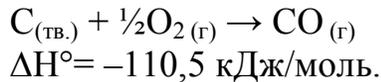


$$\Delta H^\circ = -393,5 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H^\circ = -283,0 \text{ кДж/моль}$$

Вычитая из первого уравнения второе, получим искомое уравнение и искомый тепловой эффект:



§4. Следствия из закона Гесса.

Энтальпия реакции образования равна разности алгебраической суммы энтальпий образования всех продуктов реакции и алгебраической суммы энтальпий образования всех исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{р,ф}}^0 = \sum v_j \Delta H_{\text{ф,ж}}^0 - \sum v_i \Delta H_{\text{ф,и}}^0$$

где $\Delta H_{\text{ф,ж}}^0$, $\Delta H_{\text{ф,и}}^0$ – энтальпии образования продуктов реакции и исходных веществ, v_j , v_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Причем следует учесть, что ΔH° образования простых веществ равна нулю.

Энтальпия реакции сгорания равна разности алгебраической суммы теплот сгорания исходных веществ и алгебраической суммы теплот сгорания конечных продуктов реакции:

$$\Delta H_{\text{р,сг}}^0 = \sum v_i \Delta H_{\text{сг,и}}^0 - \sum v_j \Delta H_{\text{сг,ж}}^0$$

где $\Delta H_{\text{сг,и}}^0$, $\Delta H_{\text{сг,ж}}^0$ – теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции, v_i , v_j – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Причем следует учесть, что теплота сгорания высших оксидов (например, H_2O , CO_2) принимается равной нулю. Это следствие позволяет вычислять энтальпии различных реакций (в том числе и биохимических, осуществление которых *in vitro* невозможно), используя табличные данные стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ.

Энтальпия прямой реакции численно равна энтальпии обратной реакции, но противоположна по знаку.

$$\Delta H_{\text{пр. реакции}}^\circ = -\Delta H_{\text{обр. реакции}}^\circ$$

Например, рассчитаем стандартную энтальпию реакции фотосинтеза глюкозы, которая является обратной реакцией горения глюкозы:



$$\Delta H_{\text{фотосинтеза}} = -\Delta H_{\text{горения}}; \Delta H_{\text{горения}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(\text{тв})}) = -1273 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{фотосинтеза}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(\text{тв})}) = -(-1273) = +1273 \text{ кДж/моль.}$$

Закон Гесса и следствия, вытекающие из него, широко используется для ведения термодимических расчетов различных химических реакций.

Располагая значениями тепловых эффектов образования, сгорания, растворения, парообразования и т.д., можно с помощью закона Гесса рассчитать теплоты самых

разнообразных процессов, в частности таких, экспериментальное изучение которых затруднительно или вообще невозможно.

§5. Второй закон термодинамики. Энтропия

Первый закон термодинамики не позволяет судить о способности физических и химических процессов к самопроизвольному протеканию.

Самопроизвольным, или **спонтанным**, является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения. На основании первого закона термодинамики можно сформулировать один из принципов самопроизвольности протекания процессов в системе, заключающийся в стремлении системы к минимуму энергии за счет выделения энергии в окружающую среду. Этот энергетический принцип особенно важен для простых систем, которые можно рассматривать как единую частицу. Наиболее характерной чертой для макросистем является то, что пространственное расположение и движения образующих ее микрочастиц в большей или меньшей степени являются беспорядочными.

Представление о степени беспорядка можно получить, если мысленно выделить в решетке твердого тела объем, занимаемый атомом, колеблющимся около своего равновесного положения (узла кристаллической решетки) и фиксировать амплитуды его колебания от самых низких температур до температуры плавления. Чем ниже температура, тем эта амплитуда меньше. При температуре абсолютного нуля (0°K) атом займет положение узла кристаллической решетки и, как говорят, «замерзнет» в этом положении. Остальные атомы также примут подобное состояние. Число таких микросостояний системы, которые осуществляют данное макросостояние, называется его вероятностью W . При 0°K число микросостояний системы минимально, т.е. атомы занимают единственное, точно определенное положение – узел кристаллической решетки, и вероятность данного макросостояния $W=1$. Такое состояние системы называют упорядоченным. Нагревание сопровождается увеличением колебательного движения атомов около равновесных положений, система осуществляется большим набором микросостояний (большим беспорядком), тем самым $W>1$. Для описания степени беспорядка используется особая термодинамическая функция, называемая **энтропией**, и обозначаемая буквой S . Это понятие (от греч. «эн» – «в», «внутри» и «тропе» – «поворот», «превращение») ввел немецкий физик Рудольф Клаузиус.

Молекулярную природу энтропии раскрыл австрийский физик Людвиг Больцман. Связь энтропии с молекулярным хаосом он описал уравнением:

$S=k \cdot \ln W$, где k – постоянная величина, названная константой Больцмана, которая связана с газовой постоянной соотношением: $k=R/N_a=1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.

При температуре абсолютного нуля $W=1$, $S=0$. Планк, Льюис и Рендал выдвинули постулат о том, что при абсолютном нуле (0°K) энтропия S_0 чистого кристаллического вещества без дефектов в кристаллической решетке равна 0. Этот **постулат Планка** настолько важный, что получил название **третьего закона термодинамики**. С повышением температуры и увеличением объема системы энтропия возрастает.

Энтропия системы скачкообразно изменяется при фазовых переходах вещества. Она повышается при плавлении, так как разрушается упорядоченная кристаллическая решетка, и, особенно, при испарении, поскольку резко возрастает объем, доступный для хаотического движения молекул. Сопровождаются ростом энтропии и процессы расширения (например, газа) и растворения кристаллов, и химическое взаимодействие, протекающее с увеличением объема (например, диссоциация соединения), когда вследствие роста числа частиц неупорядоченность возрастает. Процессы же конденсации и кристаллизации вещества, химическая реакция, протекающая с уменьшением объема (например, полимеризация) наоборот, приводят к снижению энтропии системы.

Изменение энтропии для изотермических процессов определяется уравнением:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}, \text{ где}$$

Q – теплота изотермического процесса, отнесенная к абсолютной температуре T процесса.

Знак неравенства относится к необратимым процессам, а знак равенства – к обратимым процессам.

Чтобы энтропии веществ были сравнимы (для сопоставления и определения энтропии в различных процессах, в том числе и химических реакциях), их, как и тепловые эффекты принято относить к определенным условиям. Чаще всего значения S определяют при $t = 25^\circ\text{C}$ и $p = 1\text{атм}$ (что соответствует стандартным условиям); при этом газы считают идеальными, а для растворов (и ионов в растворах) принимают их состояние при концентрации, равной единице, предполагая, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. Энтропия при этих условиях обозначается S°_{298} и называется **стандартной энтропией** S°_{298} (Дж/моль·К). Часто пользуются и условным названием энтропийная единица (э.е.): $1 \text{ э.е.} = 1\text{кал/моль}\cdot\text{К}$ ($1\text{кал} = 4,18\text{Дж}$). Значение энтропии для стандартных состояний веществ приведены в справочниках термодинамических величин и сравнимы по значению с $S^\circ_{298}(\text{H}^+(\text{p.}))$, принятой равной нулю (что объясняет отрицательные значения S°_{298} для некоторых ионов).

Наряду со значениями S°_{298} пользуются и величинами S°_T . Их тоже называют стандартными, однако высокотемпературные значения известны для сравнительно небольшого числа веществ.

Значение энтропии реакции может быть найдено с использованием следствия из закона Гесса, по формуле:

$$\Delta S_p^0 = \sum v_j S_j^0 - \sum v_i S_i^0$$

где S_j^0 , S_i^0 – значения энтропии образования продуктов реакции и исходных веществ, v_j , v_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Критерий самопроизвольности процесса устанавливается вторым законом термодинамики, который был сформулирован Клаузиусом. Второй закон (начало)

термодинамики определяет направленность и пределы протекания самопроизвольных процессов, в том числе и биохимических:

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться процессы, при которых энтропия системы возрастает, т.е. $\Delta S > 0$.

Для неизолированных систем нужно учитывать не только изменение энтропии, но и изменение энергии. Поэтому необходимо рассматривать две тенденции, определяющие направление самопроизвольно протекающих процессов:

стремление системы к достижению минимума энергии;

стремление системы к максимуму энтропии, т.е. к неупорядоченности.

Таким образом, изменение энтропии является однозначным критерием самопроизвольности реакции, протекающей в изолированной системе:

$\Delta S > 0$ – реакция протекает самопроизвольно;

$\Delta S = 0$ – реакция находится в состоянии равновесия;

$\Delta S < 0$ – реакция самопроизвольно не протекает.

§6. Энергия Гиббса и направление химических реакций.

Биохимические реакции обычно происходят при изобарно – изотермических условиях. В этих условиях энергетическое состояние системы характеризуется энтальпией, а мерой неупорядоченности системы будет произведение температуры и энтропии. Функцией, учитывающей обе эти характеристики и противоположность в тенденции их изменения при самопроизвольных процессах, является **свободная энергия Гиббса и неупорядоченность системы при изобарно – изотермических условиях.**

Энергия Гиббса (или изобарно – изотермический потенциал) является обобщенной функцией состояния системы, учитывающей энергетику

Названа она в честь одного из основателей химической термодинамики, американского ученого Джозайи Уилларда Гиббса.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений ΔH и ΔS для этих процессов по уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH – характеризует полное изменение энергии системы при $p, T = \text{const}$ и отражает стремление системы к минимуму энергии (энтальпийный фактор);

$T\Delta S$ – характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу, и отражает стремление системы к максимуму неупорядоченности (энтропийный фактор);

ΔG – характеризует ту часть энергии, которую можно перевести в работу, и является термодинамическим критерием самопроизвольного протекания любых процессов при $p, T = \text{const}$.

Если в уравнение для расчета свободной энергии Гиббса ввести значение ΔH°_p и ΔS°_p , найденные с использованием следствия из закона Гесса, то мы получаем формулу для расчета ΔG реакции, протекающей в стандартных условиях:

$$\Delta G_p^0 = \sum \nu_j \Delta G_j^0 - \sum \nu_i \Delta G_i^0$$

где ΔG_j° , ΔG_i° – значения энергии Гиббса продуктов реакции и исходных веществ, ν_j , ν_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

В термодинамических расчетах используют значения энергии Гиббса, измеренные при стандартных условиях (ΔG° , кДж/моль). Данные величины приведены в справочниках термодинамических величин.

Для простых веществ в термодинамически устойчивой форме стандартная энергия Гиббса их образования принята равной нулю.

Рассчитав ΔG химической реакции, можно не производя экспериментов, дать ответ о принципиальной (термодинамической) возможности (или невозможности) ее протекания:

$\Delta G < 0$ – реакция протекает самопроизвольно;

$\Delta G = 0$ – реакция находится в состоянии равновесия;

$\Delta G > 0$ – несамопроизвольная реакция (самопроизвольна обратная реакция).

Знак ΔG , а значит, и самопроизвольность реакции зависит от величины соотношения ΔH и $T\Delta S$. Самопроизвольное осуществление реакции ($\Delta G < 0$) возможно в следующих случаях:

$\Delta H < 0$ (экзотермический процесс) и в то же время $|\Delta H| > |T\Delta S|$, т.е. при экзотермических процессах знаки ΔH и ΔG совпадают, что означает возможность протекания процесса независимо от знака ΔS ;

$\Delta H > 0$ (эндотермический процесс) и $|\Delta H| < |T\Delta S|$, тогда возрастание энтальпии компенсируется значительно большим ростом энтропийного фактора, что осуществимо при высоких температурах или при реакциях с участием газовой фазы, когда наблюдается значительное увеличение энтропии. Этим и объясняется возможность протекания эндотермических реакций, что не согласуется с принципом Бертолле о самопроизвольности только экзотермических реакций. Судить о направлении процесса по знаку изменения энтальпии в соответствии с этим признаком можно лишь: а) при низких температурах (при $T \rightarrow 0$, $T\Delta S \rightarrow 0$, и $T\Delta S \ll \Delta H$), когда знаки изменения свободной энергии и энтальпии совпадают; б) в конденсированных системах, в которых в процессе взаимодействия энтропия меняется незначительно (беспорядок не может существенно возрасти, если, например, одно кристаллическое вещество превращается в другое кристаллическое вещество). Поэтому при низких температурах и в конденсированных системах возможно лишь протекание экзотермических реакций ($\Delta G < 0$, когда $\Delta H < 0$).

Возможность протекания реакции в зависимости от знака ΔH и ΔS и температуры суммарно можно выразить в таблице (таблица 7.1)

Таблица 7.1

Протекание реакции в зависимости от ΔH и ΔS и температуры.

Знак ΔH	Знак ΔS	Знак ΔG	Самопроизвольность реакции	Пример
–	+	Всегда «–»	Самопроизвольна при любых температурах	$2O_3(g) \rightarrow 3O_2(g)$
+	–	Всегда «+»	Несамопроизвольна при любых температурах	$O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$

-	-	«-» при низких температурах «+» при высоких температурах	Самопроизвольна при низких температурах, несамопроизвольна при высоких температурах	$2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
+	+	«+» при низких температурах, «-» при высоких температурах	Несамопроизвольна при низких температурах, самопроизвольна при высоких температурах	$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightarrow 2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$

Для закрытых термодинамических систем наряду со свободной энергией Гиббса ΔG (изобарно-изотермический потенциал) в изохорных условиях ($V = \text{const}$) применяют функцию состояния системы **энергию Гельмгольца (F) (изохорно-изотермический потенциал)**. В химии энергия Гиббса имеет более широкое применение, чем энергия Гельмгольца, так как химические процессы чаще протекают при постоянном давлении, а не при постоянном объеме.

Энергия Гельмгольца находится по формуле:

$$F = U - T \cdot S,$$

где U – внутренняя энергия системы

Энергия Гельмгольца характеризует работоспособность системы, т.е. определяет ту часть энергии, которая в изохорно-изотермическом процессе превращается в работу.

Энергию Гиббса можно выразить через энергию Гельмгольца следующим образом:

$$G = U + p \cdot V - T \cdot S = F + p \cdot V$$

Оба рассмотренных термодинамических потенциала являются функциями состояния, зависят от природы веществ – участников реакции, их массы и температуры. Кроме того, энергия Гиббса зависит от давления, а энергия Гельмгольца – от объема системы. Абсолютные значения термодинамических потенциалов неизвестны, а для расчетов пользуются обычно изменениями потенциалов (ΔG и ΔF).

§7. Основы биоэнергетики

Протекание жизненных процессов требует затрат энергии. Источником энергии для живых организмов служит пища. Главными компонентами пищи являются жиры, белки и углеводы, окисление которых сопровождается выделением энергии. В медицине энергетическую характеристику продуктов питания принято считать в калориях. Поскольку пища – разнородная смесь, ее калорийность, как правило, приводят в виде средних значений на 100 г.

Калорийностью питательных веществ – называется энергия, выделяемая при полном окислении (сгорании) 1 г. питательных веществ.

Взаимосвязь между единицами энергии выражается соответствием:
1 калория = 4,18 Дж

Хорошо известная всем калорийность пищевых продуктов – не что иное, как теплота их сгорания, которую можно измерить экспериментально.

Начало таким измерениям положили Антуан Лавуазье и Пьер Симон. Определяя при помощи калориметра количество теплоты, выделенное морской свинкой, они установили, что окисление пищи в организме и вне его, дает близкие тепловые эффекты. На основании этих опытов был сделан важный вывод: живой организм выделяет теплоту за счет окисления в нем пищи кислородом воздуха. Это позволило объяснить различие в цвете артериальной и венозной крови, а в дальнейшем послужило исходным пунктом к открытию первого закона термодинамики.

Конечно, окисление питательных веществ в организме протекает совсем не так, как в калориметре. Это сложные многостадийные процессы с участием биологических катализаторов (ферментов). Однако, согласно закону Гесса, теплота, выделяемая при окислении питательных веществ, не зависит от того, окисляется она в организме или в калориметре, если продукты ее окисления одинаковы. Наибольшую энергетическую ценность имеют жиры, при окислении которых выделяется 37,7–39,8 кДж/г (9,3 ккал/г). В процессе усвоения углеводов в организме человека выделяется 16,5–17,2 кДж/г (4,1 ккал/г). На этом же уровне находится и калорийность белков.

Информация о выделении теплоты очень важна для понимания путей преобразования различных веществ в энергию в живых организмах.

В основе научной диетологии лежит соответствие калорийности пищевого рациона энергозатратам человека. Биоэнергетику организма можно регулировать не только с помощью выбора отдельных продуктов, но, главным образом, их сочетанием.

Зная основные термодинамические закономерности, химический состав продуктов питания и энергетические характеристики питательных веществ, врач должен уметь с учетом суточной потребности человека в энергии и на основе энергетического баланса его жизнедеятельности составить оптимальный рацион питания (энергоменю).

§7. Лабораторная работа «Экспериментальное определение тепловых эффектов»

Количество теплоты измеряют по ее переносу от одного тела к другому. Повышение температуры тела определяется теплоемкостью:

$$C = Q/\Delta T,$$

Где C – теплоемкость, Q – количество теплоты, полученной телом, ΔT – изменение температуры тела.

Соответственно, зная теплоемкость и изменение температуры, можно рассчитать количество теплоты, полученное или выделенное телом.

Тепловые эффекты реакций измеряют с помощью специальных приборов – **калориметров**. Этот термин предложили французские ученые Антуан Лоран Лавуазье и Пьер Симон Лаплас. Основоположником калориметрии считается английский химик Джозеф Блэк, известный своими работами о природе теплоты.

Простейший калориметр – теплоизолированный сосуд с водой, снабженный мешалкой и термометром. Контейнер, в котором протекает исследуемый процесс (например, химическая реакция), помещают в калориметр и регистрируют изменение

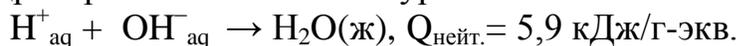
температуры воды. Зная теплоемкость калориметра, рассчитывают количество выделившейся теплоты.

Определение тепловых эффектов химических процессов является задачей термохимии. Термохимические методы имеют большое значение не только в химических, но и в медико-биологических науках. Энергия, необходимая живым организмам для совершения работы, поддержания постоянной температуры тела и т.д., получается организмом за счет экзотермических реакций окисления, протекающих в клетках.

В химических лабораториях применяется простейший калориметр, который состоит из сосуда для проведения химической реакции, помещенного во внешнюю оболочку. Калориметр снабжен термометром, мешалкой для быстрого достижения однородности раствора, и воронкой для введения в сосуд растворов реагирующих веществ. Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в калориметре, определяют по общей теплоемкости всех частей калориметра и изменению температуры.

Работа 1. Определение теплоты реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием

Теплотой нейтрализации называется количество теплоты, которое выделяется при взаимодействии грамм-эквивалента кислоты с грамм-эквивалентом основания. Нейтрализация 1г-эquiv. сильной кислоты сильным основанием, в достаточно разбавленном растворе, сопровождается почти одинаковым экзотермическим тепловым эффектом, отвечающим одному и тому же процессу – образованием 1 моля жидкой воды из гидратированных ионов по уравнению:



Постоянство теплоты нейтрализации не соблюдается при нейтрализации слабого основания сильной кислотой или наоборот, так как в этих реакциях на тепловой эффект реакции влияет теплота диссоциации слабого электролита.

Выполнение работы. Во взвешенный калориметрический стакан помещают 50 мл 1,0N раствора щелочи и записывают показание термометра. В отдельный стакан отмеряют 60 мл 1,0N раствора соляной кислоты и измеряют его температуру. Поместив мешалку и термометр в калориметрический стакан, его закрывают крышкой. Затем, при перемешивании, вливают через воронку раствор кислоты в калориметр и следят за показаниями термометра, отмечая самую высокую температуру. Результаты опыта записывают в таблицу

Результаты опыта

Масса калориметрического стакана, m_1 , г.	
Концентрация растворов, моль/л	
Объем раствора щелочи, V_1 , мл	
Объем раствора кислоты, V_2 , мл	
Температура щелочи, $t^{\circ}_{\text{щ.}}$	
Температура кислоты, $t^{\circ}_{\text{к.}}$	

Начальная температура, $t_1 = 0.5(t_{\text{ш.}} + t_{\text{к.}})$	
Температура после нейтрализации t_2	
Общая масса растворов $m_2 = \rho(V_1 + V_2)$	

Вычисления:

Вычисление теплоты, выделившейся в результате реакции, производят по формуле:

$$q = (m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2) \cdot \Delta t, \text{ где } \Delta t = t_2 - t_1$$

Удельную теплоемкость стекла (c_1) принять равной 0,753 Дж/г·град., раствора (c_2) – 4,184 Дж/г·град., плотность раствора (ρ) – 1 г/мл.

Чтобы определить теплоту нейтрализации, необходимо пересчитать выделившуюся теплоту на 1 грамм-эквивалент щелочи, так как кислота взята в избытке.

Расчет производят по формуле:

$$Q_{\text{нейтр}} = \frac{q \cdot 1000}{c_{\text{щелочь}} \cdot V_{\text{щелочь}}}, \text{ Дж/г-экв}$$

Сравнивают опытное и теоретическое значения теплоты нейтрализации и определяют (в %) относительную ошибку опыта:

$$\% = \frac{|Q_{\text{теор}} - Q_{\text{практ}}|}{Q_{\text{теор}}} \cdot 100\% = \frac{|55.9 \cdot 10^3 - Q_{\text{практ}}|}{55.9 \cdot 10^3} \cdot 100\%$$

В отчете о работе следует кратко описать ход определения, внести результаты опыта и расчеты.

Работа 2. Определение теплоты растворения безводной соли

Интегральной теплотой растворения называют количество теплоты, выделяемой или поглощаемой при растворении 1 моля вещества в определенном объеме растворителя.

Интегральная теплота растворения электролитов определяется исходя из двух стадий данного процесса: во-первых, поглощения теплоты, которая расходуется на разрушение кристаллической решетки (Q_1), и, во-вторых, выделения теплоты вследствие гидратации или сольватации каждого иона молекулами растворителя (Q_2).

$$Q_{\text{раств.}} = -Q_1 + Q_2$$

Выполнение работы: Во взвешенный калориметрический стакан наливают 100мл дистиллированной воды. Отвешивают около 2г хорошо измельченного хлорида калия KCl с точностью до 0,01г. Записывают температуру воды в калориметре и затем, при перемешивании, через воронку прибавляют навеску соли. При растворении соли температура раствора понижается, в результате опыта записывают ее минимальное значение. Данные эксперимента записывают в таблицу.

Масса калориметрического стакана, m_1 , г.	
Масса воды, m_2 , г.	
Навеска соли, m_3 , г.	
Температура воды, t_1 °	
Температура раствора соли, t_2 °	

Теплоту растворения рассчитывают, используя формулу:

$$Q_{\text{раств}} = \frac{(t_2 - t_1) \cdot c \cdot M}{m_3}$$

$$c = m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2$$

где M – молярная масса соли.

Удельная теплоемкость стекла (c_1) и раствора (c_2) указана в работе №1.

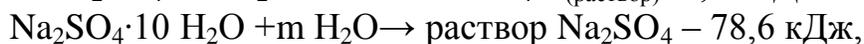
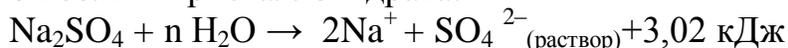
Интегральная теплота растворения хлорида калия

$$Q_{\text{раств.}} = -17,577 \text{ кДж/моль}$$

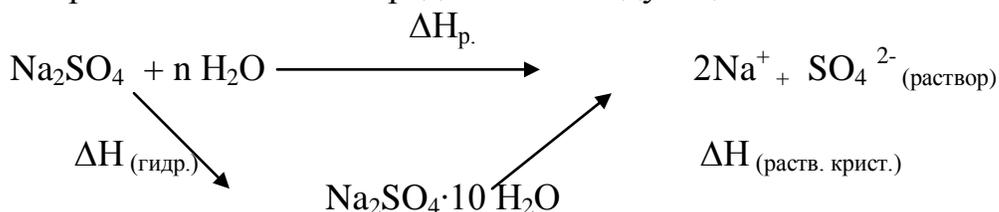
§8. Примеры решения типовых задач

Задача №1. Вычислить теплоту гидратации безводной соли Na_2SO_4 .

Решение. Гидратация солей протекает медленно и обычно приводит к образованию смеси кристаллогидратов. Теплоту гидратации можно вычислить, если известны теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата:



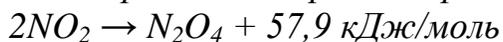
Процесс растворения соли можно представить следующей схемой:



По закону Гесса: $\Delta H_p = \Delta H_{(\text{гидр.})} + \Delta H_{(\text{раств. крист.})}$.

Тогда $\Delta H_{(\text{гидр.})} = \Delta H_p - \Delta H_{(\text{раств. крист.})} = 3,02 - (-78,6) = 81,62 \text{ кДж/моль}$.

Задача №2. Рассчитать будет ли протекать при 25°C реакция?



Решение: Согласно термохимическому уравнению реакции:

$$\Delta H_p = -57,9 \text{ кДж/моль}$$

Найдем по таблице термодинамических величин значения энтропии для веществ, входящих в реакцию, и рассчитаем значение энтропии реакции:

$$S^\circ(\text{NO}_2) = 240,2 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}, S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) = 304,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K},$$

$$\Delta S_{p.f}^\circ = \sum \nu_j S_j^\circ - \sum \nu_i S_i^\circ$$

$$\Delta S_p^\circ = S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot S^\circ(\text{NO}_2) = 304,0 - 2 \cdot 240,2 = -176,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$$

Найдем значение ΔG_p° используя уравнение Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^\circ = -57900 - 298 \cdot (-176,4) = -5323,8 \text{ Дж} = -5,33 \text{ кДж}$$

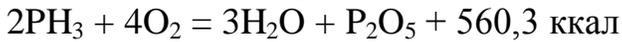
$\Delta G < 0$, однако, малость ее величины указывает, что реакция димеризации при 25°C практически не осуществима.

§11. Задачи для самостоятельного решения

1. При сжигании 4,2г железа с серой выделилось 1,74ккал. Рассчитайте энтальпию образования сульфида железа FeS .

Ответ: -100 кДж/моль

2. Вычислите энтальпию образования фосфористого водорода PH_3 , если известно термодимическое уравнение реакции:



3. Теплота сгорания глюкозы равна 2816 кДж/моль ; теплота сгорания этилового спирта равна 1236 кДж/моль . На основании этих данных вычислите тепловой эффект биохимического процесса брожения глюкозы:



По следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_p^0 = \sum (v_i \Delta H_{\text{сз},i}^0) - \sum (v_j \Delta H_{\text{сз},j}^0)$$

$$\Delta H_p^0 = (\Delta H_{\text{сз},\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}^0) - (2 \cdot \Delta H_{\text{сз},\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 + 2 \cdot \Delta H_{\text{сз},\text{CO}_2}^0) = 2816 - (2 \cdot 1236 + 2 \cdot 0) = 344 \text{ кДж}$$

Ответ: 344 кДж

4. Теплота растворения Na_2SO_3 равна $11,3 \text{ кДж/моль}$; теплота гидратации этой соли до $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ составляет $58,1 \text{ кДж/моль}$. Вычислите теплоту растворения кристаллогидрата.

Ответ: $-46,8 \text{ кДж/моль}$.

5. Рассчитайте изменение энтальпии, энтропии, и свободной энергии Гиббса для реакции окисления NO в NO_2 в стандартных условиях.

А) Возможна ли эта реакция при 25°C ?

Б) Какой фактор – энтальпийный или энтропийный определяет величину энергии Гиббса этой реакции?

Ответ: $\Delta H = -56,5 \text{ кДж}$, $\Delta S = -72,6 \text{ Дж/К}$, $\Delta G = -34,8 \text{ кДж}$.

6. Теплота сгорания углеводов и белков в организме человека составляет $4,1 \text{ ккал/г}$, жиров – $9,3 \text{ ккал/г}$. Среднесуточная потребность в белках, жирах, и углеводах для студентов мужчин составляет соответственно $113, 106, 451 \text{ г}$; для студентов женщин – $96, 90, 363 \text{ г}$. Какова суточная потребность студентов в энергии?

Мужчины 3200 ккал, женщины 2800 ккал

Решение представим в виде таблицы:

	Углеводы (4,1 ккал/г)	Белки (4,1 ккал/г)	Жиры (9,3 ккал/г)	Всего
студент	451 г	113 г	106 г	3300 ккал
студентка	383 г	96 г	90 г	3000 ккал

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №8.

Тема: Химическое равновесие

Учебно-целевые задачи: Изучить основные понятия и законы химического равновесия. Изучить влияние различных факторов на смещение равновесия.

Перечень практических навыков.

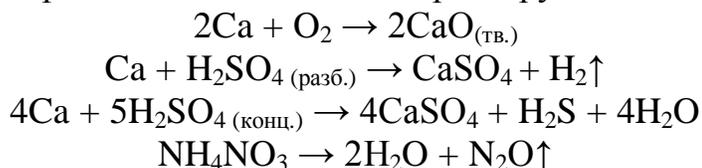
- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ рассчитывать энергетические характеристики химических процессов, прогнозировать направление и глубину их протекания, рассчитывать равновесные концентрации веществ по известным исходным концентрациям и константе равновесия;
- ✓ рассчитывать количества компонентов растворов заданной концентрации и готовить растворы определенной концентрации;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Обратимые и необратимые реакции. Условия обратимости реакции. Приведите примеры.
2. Химическое и термодинамическое равновесия.
3. Константа химического равновесия и факторы, влияющие на ее величину.
4. Принцип Ле Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации на равновесие. Связь свободной энергии Гиббса с константой равновесия.

Химические реакции бывают обратимыми и необратимыми.

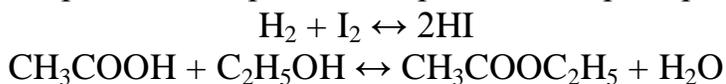
Необратимыми называются реакции, которые протекают только в одном направлении до полного израсходования одного из реагирующих веществ.



Критериями необратимости процесса можно считать выделение газа в процессе реакции, образование твердых и малодиссоциирующих соединений.

Однако в природе необратимых реакций меньше, чем обратимых.

Обратимыми называются процессы, в которых одновременно протекают две взаимно противоположные реакции – прямая и обратная. Например,



Главная особенность протекания обратимых реакций заключается в стремлении достичь динамического равновесия, так как это состояние возникает и поддерживается вследствие протекания реакций в двух противоположных направлениях с одинаковыми скоростями.

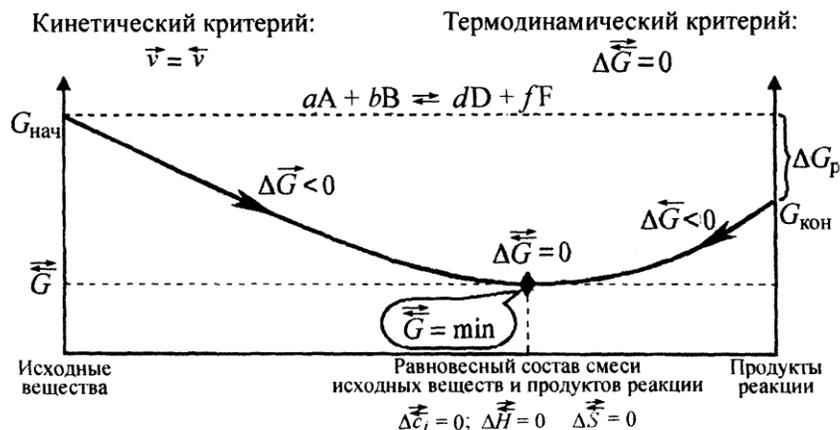
Химическое равновесное состояние системы характеризуется:

- 1) равенством скоростей прямой и обратной реакции;
- 2) отсутствием изменений величин параметров и функций состояния системы: концентрации реагентов, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для прямой и обратной реакций.

Поскольку в состоянии химического равновесия система достигает минимально возможного значения энергии Гиббса, то реакция, которая приводит в данных условиях к состоянию равновесия, всегда самопроизвольна.

Рисунок 8.1

Изменение энергии Гиббса в закрытой системе в обратимой химической реакции (р, T=const).



Как изображено на рисунке 8.1 изменение энергии Гиббса в системе характеризуется минимальным значением, к которому возможен подход, как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции.

§2. Константа равновесия.

Так как в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, то, используя закон действующих масс, выразим значение скорости прямой (V_1) и обратной реакций (V_2):

$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

$$V_{\text{прям. п.}} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b, \quad V_{\text{обрат. п.}} = k \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

где $[A], [B], [C], [D]$ – равновесные концентрации реагентов и продуктов обратимой реакции, a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Равновесными концентрациями называются концентрации всех веществ системы, которые устанавливаются в ней при наступлении состояния химического равновесия.

Соотнеся скорости обратной и прямой реакции, получаем:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k \cdot [C]^c \cdot [D]^d}{k \cdot [A]^a \cdot [B]^b}$$

Так как рассматриваемые реакции являются противоположными друг другу, то и значение отношения констант их скоростей и равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции есть величина постоянная.

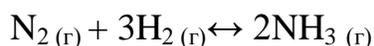
$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \text{ для реакции } aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

Величина K_c , равная отношению произведений равновесных концентраций к произведению равновесных концентраций реагентов, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов, называется **константой равновесия** обратимой реакции.

Константа химического равновесия (K_c) обратимого процесса равна отношению произведения равновесных концентраций конечных продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ в степени, равной стехиометрическим коэффициентам соответствующих химических веществ в химической реакции.

Константа равновесия (K_p) для обратимых реакций, проходящих в газовой фазе, может быть также выражена отношением произведений парциального давления продуктов реакции к произведению парциального давления реагентов, взятых в степени их стехиометрических коэффициентов.

Например, для реакции:



Константы равновесия могут быть записаны следующим образом:

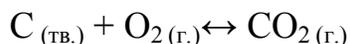
$$K_p = \frac{P^2(NH_3)}{P(N_2) \cdot P^3(H_2)} \quad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}$$

Связь между константами равновесия, выраженными через величины парциального давления и равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции, отражена в формуле:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta \nu}$$

где $\Delta \nu = \sum \nu_{\text{прод}} - \sum \nu_{\text{исх}}$

В случае гетерогенных реакций в выражение константы химического равновесия входят парциальные давления (или концентрации) только газообразных участников реакции. Парциальные давления и концентрации веществ в твердом и жидком состояниях принимаются за единицу, так как их химические потенциалы равны. Например, для реакции



$$V^{\rightarrow} = k \cdot [O_2] \quad V^{\leftarrow} = k \cdot [CO_2], \text{ тогда} \quad K_c = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$$

Для выражения **константы равновесия** (K_a) обратимых реакций растворов электролитов, значения равновесных концентраций заменяют на равновесные активности:

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b},$$

где $a = C(x) \cdot \gamma$, γ – коэффициент активности (для реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$)

Значение константы равновесия определяет положение равновесия, т.е. относительное содержание исходных веществ и конечных продуктов реакции, находящейся в состоянии равновесия.

Если $K_c > 1$, то в системе выше содержание конечных продуктов реакции, т.е. положение равновесия смещено в сторону прямой реакции.

Если $K_c < 1$, то в системе выше содержание исходных веществ, т.е. положение равновесия смещено в сторону обратной реакции.

Величина изменения свободной энергии Гиббса (ΔG°) связана с константой равновесия обратимой реакции уравнением, выведенным Вант Гоффом в 1885г. Он доказал, что между константой равновесия и энергией Гиббса обратимой реакции существует логарифмическая зависимость:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура (К).

Для упрощения математических расчетов зависимость константы равновесия и энергии Гиббса записать следующим образом:

$$\Delta G = -2,303RT \lg K$$

Это уравнение дает возможность, зная ΔG , вычислить константу равновесия, и, наоборот, по экспериментально найденному значению константы равновесия рассчитать ΔG реакции.

Пользуясь уравнением изотермы химической реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

можно определить, в каком направлении и до какого предела может протекать реакция в конкретных условиях при заданном составе исходных реагентов и продуктов реакции. Это же уравнение позволяет определить, какими должны быть условия реакции и состав исходной смеси, чтобы реакция протекала в нужном направлении и до рассчитанного предела.

Константы равновесия обратимых реакций зависят от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависят от концентрации (K_c), активности (K_a), давления (K_p) реагирующих веществ.

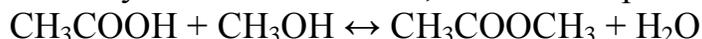
Таким образом, в случае протекания обратимых реакций система самопроизвольно приходит к состоянию химического равновесия, из которого она без внешнего воздействия не может выйти, поскольку это требует увеличения энергии Гиббса.

§3. Смещение равновесия. Принцип Ле Шателье.

Влияние изменения условий на химическое равновесие определяется **принципом Ле Шателье**:

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать воздействие путем изменения концентрации реагентов, давления и температуры в системе, то равновесие всегда смещается в направлении той реакции, протекание которой ослабляет это воздействие.

Влияние изменения концентрации реагентов. В соответствии с принципом Ле Шателье введение в равновесную систему дополнительных количеств какого-либо реагента вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором его концентрация уменьшается. Поэтому избыток исходного вещества (исходных веществ) вызывает смещение равновесия вправо, увеличивая степень превращения других реагентов; добавление продукта (продуктов) реакции вызывает смещение равновесия влево, т.е. уменьшение степени полноты ее протекания. Так, избыток кислорода увеличивает степень превращения SO_2 в SO_3 при контактном получении триоксида серы – возрастание концентрации молекул веществ ускоряет ту реакцию, которая их израсходует. В целях повышения выхода продуктов реакции, во многих случаях смещение равновесия в сторону продуктов взаимодействия можно осуществить и их удалением из реакционной зоны, связывая их в малодиссоциирующие, труднорастворимые или нелетучие вещества. Так, введение в равновесную систему:

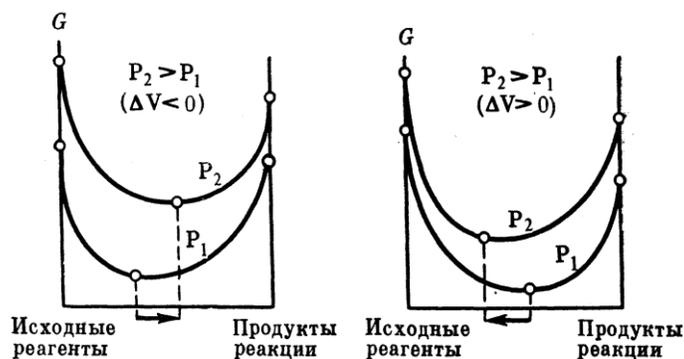


водоотнимающих веществ (например, H_2SO_4) позволяет сместить равновесие этой реакции вправо, т.е. в сторону образования продуктов реакции.

Таким образом, при изменении в равновесной системе концентрации любого из реагентов, исходное соотношение концентраций реагентов и величина константы равновесия в состоянии последующего равновесия не изменятся, хотя положение равновесия сместится в ту или иную сторону.

Влияние изменения давления в системе. Давление не изменяет величины константы равновесия обратимой реакции, так как она зависит только от температуры и природы реагирующих веществ, следовательно, с давлением меняется ΔG реакции.

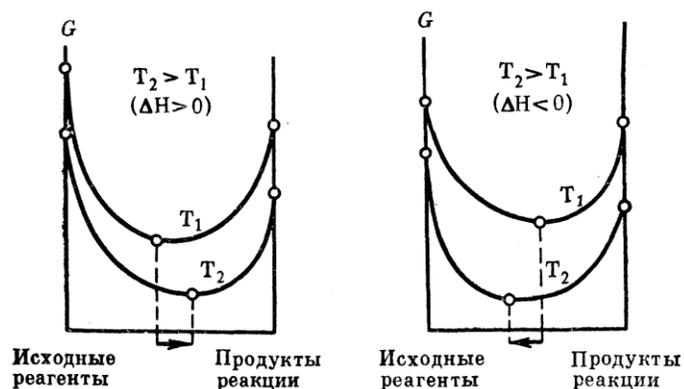
Повышение давления в системе смещает химическое равновесие в направлении реакции, идущей с образованием меньшего числа молей газообразных веществ, т.е. в сторону уменьшения объема, а понижение давления в системе вызывает сдвиг равновесия в противоположную сторону. При равном числе молей газообразных исходных веществ и продуктов реакции изменение давления не смещает химическое равновесие. Влияние давления на химическое равновесие при $T = \text{const}$ показано схемой, где в первом случае рассмотрена реакция, сопровождающаяся уменьшением объема; а во втором – реакция, сопровождающаяся увеличением объема.



Чем меньше абсолютное значение изменения объема в системе, тем меньше влияние давления на равновесие. Поэтому при небольших значениях давления оно не влияет на равновесие системы. В гетерогенных процессах объемом конденсированной фазы можно пренебречь, однако, при сверхвысоких давлениях объем газов становится соизмеримым с объемом твердых тел и жидкостей. Если рассматривать реакции, в которых среди реагентов нет газообразных продуктов, например, процесс модификационного превращения $C_{\text{(графит)}} \rightarrow C_{\text{(алмаз)}}$, так как в данном случае изменение объема ничтожно мало, то даже для незначительного сдвига равновесия вправо требуется весьма значительное изменение (повышение) давления.

Для точного учета влияния давления на равновесие реакций, особенно при высоких давлениях, следует принимать во внимание изменение величины объема с давлением; так, если по мере повышения давления абсолютное значение изменения объема уменьшается, то будет уменьшаться и эффект действия давления в системе.

Влияние изменения температуры в системе. В соответствии с принципом Ле Шателье нагревание вызывает смещение равновесия в сторону того из двух встречных процессов, протекание которого сопровождается поглощением теплоты, т.е. в сторону эндотермической реакции. Понижение температуры приводит к противоположному эффекту: равновесие смещается в сторону того процесса, протекание которого сопровождается выделением тепла, в сторону экзотермической реакции. Из этого следует, что для суждения о влиянии температуры необходимо знать тепловой эффект изучаемого процесса. Как уже говорилось ранее, тепловой эффект реакции может быть определен опытным путем или по закону Гесса. Направление смещения и его степень определяются знаком и величиной теплового эффекта; чем больше ΔH , тем значительнее влияние температуры; наоборот, если ΔH близко к нулю, то и температура практически не влияет на равновесие. На схеме отражено влияние температуры на химическое равновесие при $p = \text{const}$, где первая зависимость приведена для эндотермической реакции, вторая – для экзотермической реакции.



Законы наступления, сохранения и смещения динамического равновесия справедливы не только для химических и физико-химических процессов, но и имеют аналоги в живой природе. Соблюдение этого принципа в живых системах позволяет им поддерживать состояние гомеостаза. Основу гомеостаза составляет стационарное состояние системы, причем далекое от равновесия, из-за чего живые системы способны к эволюции.

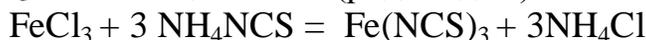
§4. Лабораторная работа «Методы смещения химического равновесия»

Опыт 1. Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие.

1. В четыре пробирки налейте по 5-7 капель разбавленных растворов хлорида железа (III) и роданида аммония. Одну пробирку с полученным раствором сохраните для сравнения результатов опыта.
2. В первую пробирку добавьте 1 каплю насыщенного раствора хлорида железа (III), во вторую – 1 каплю насыщенного раствора роданида аммония, в третью – несколько кристаллов хлорида аммония.

Сравните интенсивность окраски полученных растворов с интенсивностью окраски эталона.

3. Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах, учитывая, что роданид железа (III) мало диссоциирован. Объясните причину изменения окраски. В данном опыте влияние концентрации реагирующих и посторонних веществ на смещение химического равновесия в гомогенной системе изучается на реакции между трихлоридом железа FeCl_3 и изотиоцианатом (роданидом) аммония NH_4NCS :



Продукт реакции изотиоцианат (роданид) железа $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ придает раствору красную окраску. По изменению интенсивности окраски судят об изменении концентрации $\text{Fe}(\text{NCS})_3$, т.е. о смещении равновесия.

№	Добавка вещества	Изменение интенсивности окраски раствора (усиление, ослабление)	Увеличение (+) или уменьшение (-) равновесной концентрации				Смещение равновесия (вправо, влево)
			NH ₄ NCS	Fe(NCS) ₃	NH ₄ Cl	FeCl ₃	
1	NH ₄ NCS	усиление	-	+	+	-	вправо
2	FeCl ₃	усиление	-	+	+	-	вправо
3	NH ₄ Cl	ослабление	+	-	-	+	влево
4	Эталон	Красная	Установившееся равновесие				\rightleftharpoons

1. Объясните причину появления интенсивной красной окраски при сливании растворов FeCl₃ и NH₄NCS, подтвердив соответствующим уравнением реакции.

2. На основании наблюдений сделайте выводы об изменении равновесных концентраций компонентов и смещении положения равновесия в системе при добавлении: а) FeCl₃; б) NH₄NCS; в) NH₄Cl.

4. Сформулируйте условие химического равновесия, используя кинетическое и термодинамическое выражения закона действующих масс. Напишите выражение константы равновесия K_c.

5. Изменяется ли величина константы равновесия K_c при изменении концентрации реагирующих веществ? Ответ аргументируйте.

6. Сместится ли равновесие в рассматриваемой системе при увеличении ее объема, т.е. при разбавлении? Ответ аргументируйте.

7. Объясните, согласуются ли полученные результаты с принципом Ле Шателье - Брауна и законом действующих масс?

Опыт 2. Влияние температуры на химическое равновесие.

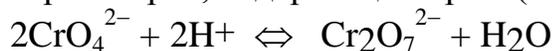
При взаимодействии йода с крахмалом образуется синее вещество сложного состава (йодкрахмал). Реакция экзотермическая и равновесие ее можно условно представить схемой:



В две пробирки с крахмалом налейте 5-6 капель раствора йода (до появления синей окраски). Нагрейте одну из пробирок и наблюдайте изменение окраски. Затем охладите пробирку – синее окрашивание снова появится.

Опыт 3. Обратимость смещения химического равновесия.

В растворах, содержащих хром (VI), существует равновесие:



хромат-ион бихромат-ион
желтый оранжевый

В пробирку налейте 5-6 капель 0,5н раствора бихромата калия и по каплям

добавьте концентрированный раствор щелочи. Наблюдайте изменение окраски. Когда раствор станет желтым, добавляйте по каплям концентрированную серную кислоту, наблюдайте появление желтой окраски.

Хромат- ионы CrO_4^{2-} существуют преимущественно в нейтральных и щелочных средах, дихромат - ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - в кислотных.

Равновесие, устанавливающееся в водных растворах хроматов и дихроматов, может быть нарушено либо действием кислот и оснований, либо введением катионов, образующих с хромат - и дихромат- анионами малорастворимые соединения, выпадающие в осадок.

Исходный раствор		Добавляемое вещество	Окраска раствора или осадка	Укажите смещение равновесия $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	Уравнение реакции в молекулярном виде
Вещество	Окраска				
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		NaOH			
K_2CrO_4		H_2SO_4			

1. Чем обусловлена различная окраска водных растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и K_2CrO_4 ? Какие ионы хрома в них содержатся?

2. Объясните изменение окраски растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и K_2CrO_4 при добавлении соответственно NaOH и H_2SO_4 с точки зрения смещения положения установившегося в них равновесия. Подтвердите свои выводы уравнениями протекающих реакций в молекулярном виде. Как согласуются полученные выводы с принципом Ле Шателье - Брауна?

Опыт 4. Смещение равновесия в водном растворе электролита при введении или удалении одного из ионов.

а). В две пробирки налейте по 4 капли раствора уксусной кислоты и добавьте в каждую по 2 капли метилоранжа.

В одну из пробирок прибавьте кристаллического уксуснокислого натрия, взболтните и отметьте изменение цвета индикатора.

Объясните наблюдаемое явление и запишите схемы, дающие возможность выразить происходящие процессы

б). В пробирке приготовьте насыщенный раствор хлористого калия. Слейте осторожно с не растворившихся кристаллов раствор в другую пробирку. К перелитому прозрачному раствору прибавьте по каплям концентрированной соляной кислоты и объясните наблюдаемое при этом явление. Изобразите протекание реакции схемами.

§5. Примеры решения типовых задач

Задача №1. Какими способами в системе $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$; $\Delta H < 0$ можно сместить равновесие в сторону большего выхода SO_3 при заданной концентрации SO_2 ?

Решение

Согласно правилу Ле-Шателье это достигается:

а) повышением концентрации O_2 ; б) уменьшением концентрации SO_3 (удаление из сферы реакции); в) повышением давления; г) понижением температуры до такого ее значения, при котором скорость реакции еще достаточна для относительно быстрого достижения равновесия.

Задача № 2. Вычислить константу равновесия реакции:
 $NH_3 + HCl \leftrightarrow NH_4Cl$ (тв.)

Решение. Прежде всего, определим ΔG_p реакции, используя следствие из закона Гесса. Находим по справочнику термодинамических величин значение ΔG веществ, входящих в уравнение реакции:

$$\Delta G_f^\circ(NH_3) = -16,7 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta G_f^\circ(HCl) = -95,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_f^\circ(NH_4Cl) = -203,7 \text{ кДж/моль}.$$

По следствию из закона Гесса: $\Delta G_{p.f}^\circ = \sum \nu_j \Delta G_j^\circ - \sum \nu_i \Delta G_i^\circ$

$$\Delta G_{p.f}^\circ = \Delta G_f^\circ(NH_4Cl) - (\Delta G_f^\circ(NH_3) + \Delta G_f^\circ(HCl))$$

$$\Delta G_{p.f}^\circ = -203,7 - (-16,7 + (-95,4)) = -91,6 \text{ кДж},$$

Теперь воспользуемся уравнением, связывающим ΔG и K_c реакции:

$$\Delta G_p = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_c = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \lg K_c = -569 \cdot \lg K_c$$

$$-91,6 = -5,69 \cdot \lg K_c$$

$$\lg K_c \approx 16, \text{ т.е. } K_c = 1/[NH_3] \cdot [HCl] = 10^{16}$$

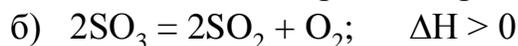
Большое значение константы равновесия показывает, что при стандартной температуре равновесие реакции сильно смещено в сторону прямой реакции.

§6. Задачи для самостоятельного решения

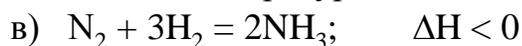
1. В каком направлении произойдет смещение равновесия системы:



при уменьшении концентрации паров воды; при увеличении давления?



при понижении температуры?



при повышении давления и при понижении температуры?

2. Вычислить константу равновесия реакции: $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$ (ж) при 25 и 100 °С.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №9.

Тема: Химическая кинетика и катализ

Учебно-целевые задачи: Изучить основные понятия и законы химического равновесия. Изучить влияние различных факторов на смещение равновесия.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ рассчитывать энергетические характеристики химических процессов, прогнозировать направление и глубину их протекания, рассчитывать равновесные концентрации веществ по известным исходным концентрациям и константе равновесия;
- ✓ рассчитывать количества компонентов растворов заданной концентрации и готовить растворы определенной концентрации;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Основные понятия и предмет химической кинетики.
2. Скорость гомогенной реакции. Методы определения скорости реакции.
3. Зависимость скорости химических реакций от концентрации (закон действующих масс).
4. Молекулярность реакции. Кинетические уравнения для реакций нулевого, первого и второго порядка.
5. Зависимость скорости реакции от температуры по Вант-Гоффу.
6. Понятие об энергии активации. Уравнение Аррениуса. Расчет энергии активации.
7. Теория активных соударений и переходного комплекса.
8. Скорость гетерогенных реакций и факторы на неё влияющие.
9. Сложные химические реакции и их типы.
10. Фотохимические реакции и факторы, влияющие на их протекание.
11. Гомогенный и гетерогенный катализ. Понятие о катализаторах.
12. Механизм гомогенного катализа и стадии гетерогенного.
13. Теории катализа.

Достаточно привести цитату Д.В.С. Холдена, чтобы понять значимость изучаемого материала для медицины «Ключ к познанию ферментов лежит в изучении скоростей реакций, а не равновесий».

Действие лекарственных веществ обуславливается в значительной степени скоростью реакций, проходящих в организме. При хранении лекарственных препаратов

могут протекать различные реакции, скорость которых определяется сроком годности лекарств.

Химическая кинетика – это учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени. При исследовании химических реакций применяют как методы химической термодинамики, так и методы химической кинетики. Химическая термодинамика позволяет определить принципиальную возможность протекания химической реакции. Для этого необходимо иметь данные о термодинамических параметрах всех компонентов только в начальном и конечном состояниях системы. Но на практике нужно знать не только возможность протекания реакции, но и как быстро она реализуется при заданных условиях. Ответ на этот вопрос дает химическая кинетика.

Учение о химических процессах состоит из нескольких частей: учения о состояниях системы – химическая термодинамика и раздела о переходах из одного состояния в другое – химическая кинетика.

Первая позволяет оценить принципиальную возможность протекания конкретной химической реакции в данных условиях, с учетом конечного равновесного состояния системы, а также тепловой эффект данной реакции. Вторая – химическая кинетика – изучает реализацию этой принципиальной возможности.

По способу реализации процесса, кинетика подразделяется на формальную кинетику, позволяющую описывать химическую реакцию макроскопически, и молекулярная кинетика, изучающую превращения на основе молекулярных данных о свойствах частиц.

На первой стадии изучения реакции следует определить скорость протекания изучаемой реакции, а затем выяснить зависимость этой скорости от концентрации реагирующих веществ, температуры и давления.

Соединения, вступающие в химическую реакцию, называются исходными веществами или реагентами.

Соединения, образующиеся в процессе химического превращения и не претерпевающие в дальнейшем химические изменения, называются продуктами реакции.

Образующиеся на одних стадиях процесса и расходующиеся на других стадиях этого же процесса вещества называются – промежуточными, а реакции с их участием называются - промежуточными реакциями.

Химическая реакция, протекающая в пределах одной фазы, называется гомогенной химической реакцией. Химическая реакция, протекающая на границе раздела фаз, называется гетерогенной химической реакцией.

Если реакция протекает в одну стадию, то её называют простой. Сложные реакции – это многостадийные процессы. В более широком смысле, стадии могут быть не только чисто химическими, но и диффузия, передача энергии при столкновении молекул и др.

При изучении биохимических превращений, протекающих в живом организме, не всегда удается точно определить тип процесса.

Так например, образование оксигемоглобина, соответствует в упрощенном виде схеме: $\text{Hb (p)} + \text{O}_2 \text{ (p)} = \text{HbO}_2 \text{ (p)}$

Эта реакция гомогенная, поскольку гемоглобин и кислород находятся в растворенном виде в одной и той же клеточной жидкости эритроцитов.

Большинство биохимических превращений относятся к сложным реакциям и протекают внутри биологических мембран или на их поверхностях. Так, отдельные стадии окисления глюкоза связаны с мембранами клеточных органелл- митохондрий. В данном случае решение вопроса о гомогенности или гетерогенности реакции зависит от того, к какой фазе относятся мембраны.

Следует отметить, что углерода диоксид и вода образуются из глюкозы в результате более двух десятков простых реакций с таким же числом промежуточных стадий.

§2. Понятие о скорости химического процесса

Скорость химической реакции определяется числом молекул, реагирующих в единицу времени в единице объема.

Так как это число эквивалентно изменению количества вещества (исходного или продукта реакции), то можно записать:

$$v = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta \tau}$$

Однако для реакции $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ убыль водорода превышает убыль азота втрое, поэтому точнее следует говорить не о скорости химического процесса вообще, а об изменении концентрации какого либо компонента в единицу времени или о скорости по некоторому компоненту:

$$v = \pm \frac{\Delta n_i}{V \Delta \tau}$$

Изучение химических процессов показывает, что в ходе реакции скорость превращения может изменяться, т.е. она является функцией времени: $W = f(\tau)$. Поэтому вместо средней величины W применяют более точную характеристику быстроты химического превращения – истинную скорость (W ист.)

$$v = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{n_2 - n_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{dn}{d\tau}$$

Такой подход к определению скорости справедлив как для гомогенных, так и для гетерогенных реакций. Однако быстроту гомогенных превращений удобнее характеризовать величиной:

$$v = \pm \frac{dc}{d\tau},$$

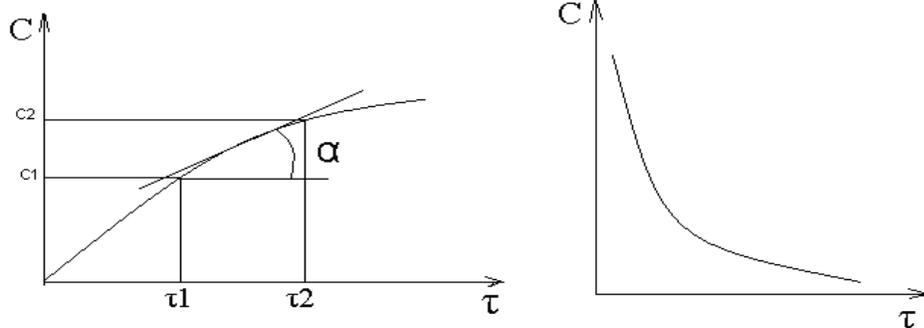
где $\frac{dc}{d\tau}$ – производная концентрации по времени. Единицы измерения скорости реакции (W) в СИ моль/(л·с).

В химической кинетике широко используется графический метод изображения функциональных зависимостей. Кривая, отражающая изменение какого-либо вещества во времени в ходе химического превращения, называется кинетической кривой.

Рисунок 9.1 Кинетическая Рисунок 9.2 Кинетическая

кривая для продуктов реакции.

кривая для реагентов



Имея в распоряжении кинетическую кривую для какого-либо компонента, можно легко определить скорость его накопления или расходования графическим дифференцированием кинетической кривой.

Например, среднюю скорость накопления продукта в интервале времени τ_1 и τ_2 можно выразить как:

$$v = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

Чтобы выражение для скорости было всегда положительным при убывающей концентрации реагента, необходимо правую часть уравнения записывать с

отрицательным знаком: $v = -\frac{\Delta c}{\Delta \tau}$

Величина скорости в каждый момент времени определяется как: $\frac{dc}{d\tau} = \operatorname{tg} \alpha$

Скорость химической реакции зависит от целого ряда факторов: природы реагирующих веществ, их фазового состояния, текущих концентраций исходных и конечных веществ, температуры и др. Последовательность перечисления факторов соответствует степени их важности.

§3. Основной закон химической кинетики

Количественно связь между скоростью реакции и концентрациями реагирующих веществ определяется законом действующих масс:

При постоянной температуре и давлении, а также неизменной реакционной среде скорость химической реакции прямо пропорциональна действующим массам – молярным концентрациям реагирующих веществ, возведенных в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов.

Этот основной постулат химической кинетики вытекает из физически очевидного предположения о том, что химически изменяются только сталкивающиеся молекулы. Число таких столкновений зависит от концентрации молекул, поэтому и скорость химической реакции должна определяться теми же факторами. Применение этого принципа приводит к общему выражению для скорости реакции, протекающей по уравнению

$aA + bB \rightarrow \text{продукты}$.

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

Где k – константа скорости, она зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Константа скорости численно равна скорости реакции, если концентрации исходных реагентов равны 1 моль/л.

Размерность константы скорости зависит от порядка реакции. Показатели степени a и b называют порядком реакции по веществу A и B .

Сумма порядков $a+b$ называют общим порядком реакции. Это стехиометрический порядок. Кроме стехиометрического порядка имеет место кинетический порядок, который определяется только экспериментально.

Для большинства реакций кинетические порядки не совпадают со стехиометрическими.

Порядок реакции может выражаться: целым, дробным, положительным и отрицательным числом. Если скорость реакции не зависит от концентрации, то говорят о реализации реакции нулевого порядка. Факторы, влияющие на механизм процесса (концентрация, температура), могут влиять на величину порядка реакции.

Важной характеристикой реакции является ее молекулярность. Для простой реакции **молекулярность – это число частиц, которые согласно установленному механизму (а не по написанному уравнению) участвуют в одном элементарном акте.**

Реакции бывают:

– **мономолекулярными** $I_2 \rightarrow I + I$

– **бимолекулярными** $HBr + KOH \rightarrow H_2O + KBr$

– **тримолекулярными** $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

Участие в элементарном акте более трех частиц крайне маловероятно. Кинетический порядок элементарной реакции равен её молекулярности. Поэтому предоставленные в качестве примера реакции соответственно будут реакциями первого, второго и третьего порядка.

Для сложных реакций, протекающих в несколько стадий, нет смысла говорить о молекулярности в целом, поскольку это понятие применимо только к отдельным стадиям.

§4. Температурная зависимость константы скорости реакции

Зависимость скорости химической реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа: **при повышении температуры на каждая 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза.**

Данная закономерность была установлена для реакций, протекающих в растворах при невысоких температурах, и связана с понятием температурного коэффициента скорости реакции γ , определяемого соотношением:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$$

Основываясь на факте изменения константы равновесия в зависимости от температуры, Вант-Гофф пришел к выводу, что подобное соотношение должно сохраняться и для константы скорости реакции.

Эта идея далее была развита Аррениусом, который на основании собственных экспериментальных данных вывел уравнение, которое впоследствии получило название уравнения Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

где E_a – аррениусовская, т.е. экспериментальная энергия активации. A – предэкспоненциальный множитель

Для объяснения физического смысла величины E_a Аррениус предположил, что в реакцию способны вступать не все частицы, а лишь те из них, которые находятся в активированном возбужденном состоянии.

Энергию E_a можно определить как тепловой эффект процесса активации.

Энергия активации – это та энергия, которую должны накопить нормальные молекулы в нормальном, невозбужденном состоянии, чтобы иметь возможность прореагировать.

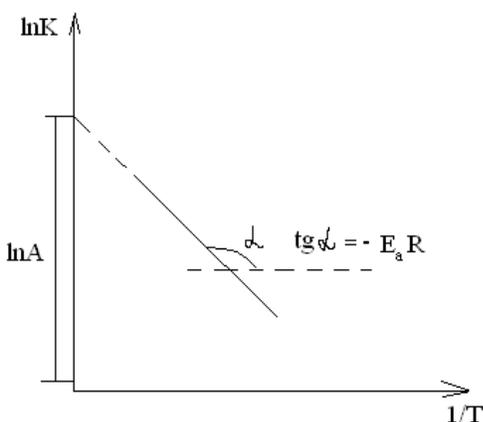
Молекулы в активированном состоянии за счёт избытка энергии не устойчивы, а в нормальном – стабильны. Между нормальными и активированными молекулами существует равновесие. Доля частиц в возбужденном состоянии относительно мала. Число же частиц в нормальном состоянии практически равно общему числу частиц. Поскольку процесс активации эндотермический, то константа равновесия для этого процесса растёт с увеличением температуры. Поэтому возрастает концентрация частиц в активированном состоянии и скорость реакции.

Для расчёта энергии активации E_a по экспериментальным данным используют уравнение Аррениуса в логарифмическом виде:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Следовательно, $\ln K$ линейно зависит от обратной абсолютной температуры (рисунок 9.3).

Рисунок 9.3.



Значение E_a находят по тангенсу угла наклона: $E_a = -R \operatorname{tg} \alpha$. Предэкспоненциальный множитель (A) определяется отрезком, отсекаемым продолжением прямой на оси ординат при $1/T = 0$.

Энергию активации можно определить путем измерения скорости реакции при двух различных температурах:

$$k_1 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad \text{и} \quad k_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}$$

Делая ряд преобразований, получаем:

$$E_a = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

§5. Основы молекулярной кинетики.

Одним из условий инициирования химической реакции является столкновение реагирующих веществ. Любое химическое превращение, сопровождается разрывом «старых» и образованием «новых» связей.

Теория, описывающая кинетику процесса, решает две задачи: позволяет рассчитать количества столкновений взаимодействующих молекул, а также указать на возможное направление химического превращения комплекса столкнувшихся частиц.

Описание кинетики реакции на основании свойств реагирующих частиц в этих теориях неодинаково. В частности, в теории столкновений больше внимания уделяют расчёту чисел столкновений молекул. И, напротив, в теории переходного состояния подробнее исследуется сам акт химического взаимодействия в комплексе столкнувшихся частиц.

Одной из наиболее молодых и быстро развивающихся медицинских дисциплин является фармакокинетика. Эта дисциплина представляет собой учение о кинетических закономерностях распределения инородных веществ, в частности лекарственных препаратов, во внутренней среде организма. В отличие от биохимии фармакокинетика не занимается механизмами превращения инородных веществ. Ее основная задача – количественное описание с помощью уравнений кинетики протекания во времени

процессов всасывания, распределения, метаболизма и экскреции лекарственных препаратов. На этой основе устанавливается связь между концентрацией инородного вещества в области его действия и величиной эффекта. Фармакокинетика широко использует приемы математического моделирования, хорошо известные из биологической кибернетики.

§6. Теория активных столкновений

Возьмём бимолекулярную газофазную реакцию $A + B \rightarrow C + D$

Теория столкновений исходит из соображения, что бимолекулярная реакция может произойти только тогда, когда частицы реагентов А и В сталкиваются.

Основные положения ТАС:

- Химическое взаимодействие происходит при столкновении молекул
- Молекулы должны обладать достаточной энергией для преодоления энергетического барьера. Эта минимальная энергия – энергия активации.
- При соударении молекулы должны иметь правильную ориентацию в пространстве.
- Акт химического взаимодействия совершается в момент столкновения и протекает мгновенно.

Соударения молекул – это упругое соударение шаров (бесструктурные частицы).

Энергия активации – разность между средней энергией столкновений и средней энергией всех молекул. Чем выше энергия активации, тем при более высоких температурах протекает процесс.

Для учета отклонения теоретических расчетов от опытных данных вводят стерический фактор:

$$k = p \cdot B \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

Стерический фактор характеризует вероятность определенной геометрической конфигурации частиц при столкновении. При неблагоприятной ориентации $P < 1$, при благоприятной ориентации: $P = 1$. Нов случаях реакций протекающих по цепному механизму $P > 1$.

ТАС не объясняет влияние растворителя, давления, добавок инертных газов и других факторов на скорость реакции.

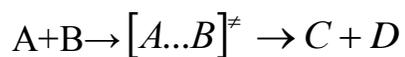
§7. Теория переходного состояния

Положения теории переходного состояния (ТПС) разработаны Г. Эйрингом и М. Поляни в 30-х годах XX столетия.

Основные положения теории:

1) Элементарный акт взаимодействия молекул состоит в постепенной перестройке химических связей, при которой начальная конфигурация атомов переходит в конечную у продуктов реакции.

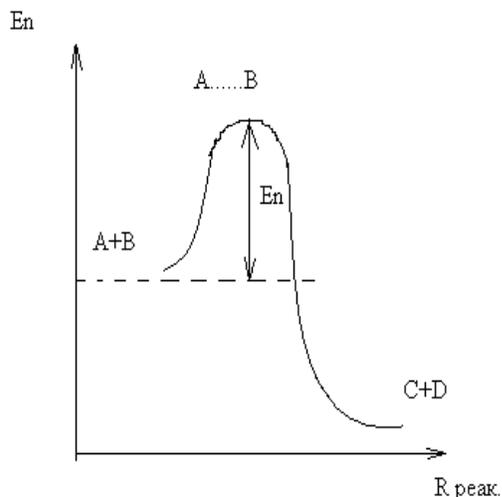
2) Реакция протекает через образование активированного комплекса:



3) Активный комплекс не является молекулой или промежуточным соединением, т.к. реагирующие молекулы обладают макс энергией, а в этом состоянии не может быть равновесия.

Они получили выражение для расчёта константы скорости и энергии активации простых реакций. Расчёты показали, что при сближении в процессе столкновения частиц А и В возрастает их потенциальная энергия $E_{\text{п}}$. На некотором расстоянии r_a энергия $E_{\text{п}}$ достигает максимума E_{max} .

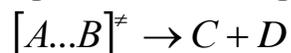
На этом расстоянии происходит реакция и образуются новые частицы С и D, которые затем удаляются и их потенциальная энергия падает (рисунок 9.4).



Зависимость потенциальной энергии E_n от расстояния $r_{\text{реак.}}$, определяющего взаимное расположение атомов в реагирующих и образующихся частицах называется кривой потенциальной энергии.

Особенность кривых потенциальной энергии – это наличие максимума. Высота этого максимума равна энергии активации E_a . Исходя из формы кривой потенциальной энергии, величину E_a называют часто энергетическим или активационным барьером реакции.

На вершине активационного барьера реагирующие частицы А и В образуют активированный комплекс (А...В), который существует непродолжительное время и быстро распадается, образуя продукты С и D:



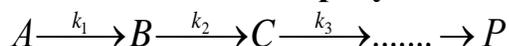
ТПС позволяет вычислить определить стерический фактор.

§8. Сложные реакции

Если реакция сложная, то для изучения зависимости ее скорости от концентрации реагентов необходимо знать кинетический механизм, т.е. элементарные стадии через которые осуществляется изучаемое превращение.

По кинетическому механизму все сложные реакции подразделяются на следующие типы: последовательные; параллельные; обратимые; сопряженные; фотохимические; цепные; гетерогенные.

Последовательными называются сложные реакции, в которых продукт первой стадии вступает в реакцию второй стадии, продукт второй стадии вступает в третью и т. д. пока не образуется конечный продукт реакции.



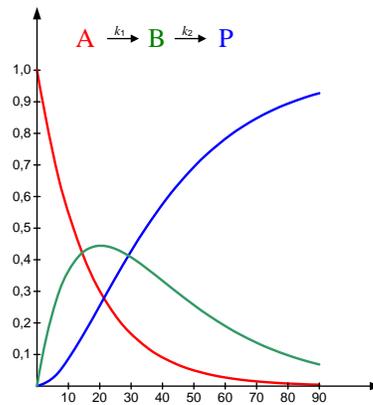
Кинетические кривые отражают наиболее характерные особенности последовательных реакций:

концентрация исходного вещества А монотонно убывает;

концентрация промежуточного вещества В в начале возрастает, достигает максимума, затем падает;

концентрация конечного продукта Р монотонно возрастает со временем.

Рисунок 9.5.

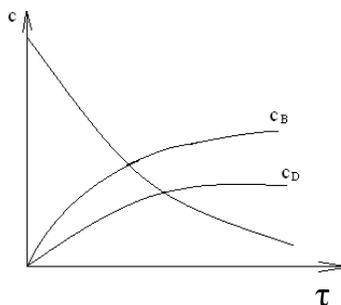


Параллельными называются такие реакции в каждой из них принимает участие одно и то же исходное вещество, которое одновременно по различным направлениям превращается в разные продукты.

Возможность таких реакций определяется термодинамической вероятностью ($\Delta G < 0$), но относительные количества продуктов реакции определяются всецело соотношением скоростей, а не соотношением их термодинамической устойчивости. При значительном различии скоростей параллельных реакций главной называют ту, которая имеет наибольшую скорость. При незначительном различии в скоростях, в качестве главной реакции считают ту, которая приводит к образованию целевых продуктов.



Зависимость изменения концентраций от времени для продуктов параллельных реакций показана на рисунке 9.6



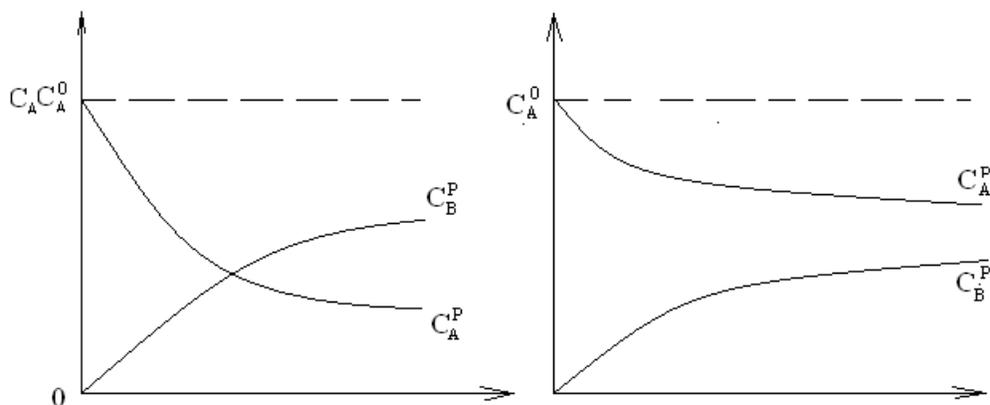
Обратимые (двусторонние) реакции. Следует различать термодинамическое понятие обратимый процесс от понятия обратимая реакция. Термодинамическое понятие обратимый процесс характеризуется бесконечно малым различием скоростей прямого и обратного процессов и, следовательно, бесконечно малой скоростью результирующего процесса.

Двухсторонняя химическая реакция обратима в термодинамическом смысле только в непосредственной близости к состоянию химического равновесия. В состоянии же, далеком от равновесия, когда скорости прямого и обратного процессов существенно различны и суммарная скорость реакции значительно отличается от нуля, она термодинамически не обратима. Поэтому область применения понятия двухсторонняя

реакция шире, чем термодинамическое понятие обратимая реакция.
$$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$$

Кинетические кривые обратимых процессов представлены на рисунки 9.7 и 9.8.

Рисунок 9.7. Кинетическая кривая реакции $A \leftrightarrow B$ с большой константой равновесия. Рисунок 9.8. Кинетическая кривая для обратимой реакции $A \leftrightarrow B$ с малой константой равновесия



Сопряженные реакции это реакции, одна из которых, будучи самопроизвольной, вызывает протекание в этой же системе второй химической реакции, неосуществимой в отсутствие первой. Явление, лежащее в основе сопряженных реакций, называется химической индукцией. Особенностью сопряженных реакций является то, что обе реакции должны быть сложными, т.к. элементарная реакция не может быть индуцирована другой реакцией, и протекают они через общие активные промежуточные вещества.

Реакция: $A + B \rightarrow \text{продукты}$,

индуцирующая (вызывающая) протекание др. реакции, называется первичной, а индуцируемая ею, или сопряжённая ей:



вторичной. Реагент А, участвующий в обеих реакциях, называется актором, реагент В, взаимодействие которого с А индуцирует вторичную реакцию, — индуктором, а реагент С — акцептором. Индукторы в сопряженных реакциях, в отличие от катализаторов (в каталитических реакциях), расходуются.

Например, большинство биохимических процессов в организме осуществляется в результате сопряжения с процессом метаболического окисления глюкозы. Поэтому принято считать, что глюкоза является источником, обеспечивающим жизнедеятельность организма.

Так, сопряженным с процессом окисления глюкозы в организме синтез аденозинтрифосфата (АТФ) из аденозиндифосфата (АДФ) и фосфата (Ф):



Синтезированная АТФ участвует далее в многочисленных сопряженных реакциях метаболизма.

Фотохимические реакции это особый класс сложных реакций, протекающие под воздействием энергии света. Все фотохимические процессы подчиняются закону Грётгуса:

Химическое превращение вещества может быть вызвано только тем светом, который этим веществом поглощается.

Отраженные веществом лучи, а также прошедшие сквозь него, не вызывают никаких химических превращений.

Количественно фотохимический процесс выражается уравнением: $m = k W \tau$, где m – масса прореагировавшего вещества; W – мощность света; τ – время; k – коэффициент пропорциональности, который соответствует массе вещества, приходящейся на единицу поглощенной световой энергии.

Это уравнение справедливо только для первичных фотохимических реакций.

Между количеством лучистой энергии, поглощенной частицами вещества, и количеством фотохимически прореагировавших частиц, существует соотношение, отражающее закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна:

Число частиц, подвергшихся первичному фотохимическому превращению, равно числу поглощенных ими квантов света.

Для суждения о том, применим ли к данной фотохимической реакции закон эквивалентности Эйнштейна, пользуются понятием о квантовом выходе реакции:

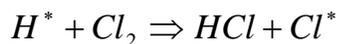
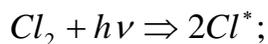
Квантовым выходом γ называется отношение числа N частиц, претерпевших химическое превращение, к числу поглощенных квантов:

$$\gamma = \frac{N}{Q/h\nu}$$

Q – энергия поглощенного излучения. Квантовый выход не для всех фотохимических реакций равен единице. Он может быть больше или меньше единицы.

К фотохимическим реакциям относятся фотосинтез, синтез зрительного пурпура, образование меланина в коже.

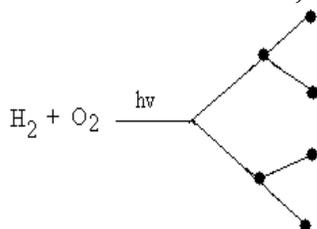
Цепные реакции. При образовании хлороводорода квантовый выход очень велик и составляет 10^5 . В связи с этим М. Боденштейн предложил цепной механизм подобных реакций, при котором фотохимический процесс способствует только зарождению начинающей цепи, и в дальнейшем не играет никакой роли. Например,



Зарождение цепи может инициироваться не только под влиянием света, но и под действием радиоактивного излучения, введения свободных атомов.

Вторая стадия – развитие цепи – может носить как простой, так и разветвленный характер. Примером простой цепной реакции является взаимодействие H_2 и Cl_2 .

В реакциях с разветвленной цепью взамен каждого исчезающего активного центра, возникает несколько новых, что схематично можно представить следующим образом:



Отличительными чертами цепных реакций являются: большой квантовый выход; высокая чувствительность к примесям; зависимость скорости от формы и размеров реакционных сосудов;

Гетерогенные реакции – такие процессы протекают в системах, состоящих из нескольких фаз (Г – Т; Г – Ж; Ж – Т)

Как правило, любая гетерогенная реакция состоит по меньшей мере из трех стадий:

1. Перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз.
2. Собственно химическая реакция
3. Отвод продуктов реакции из зоны, где эта реакция протекает.

Опыт показывает, что суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии.

Если же скорости отдельных стадий сравнимы между собой, то суммарная скорость гетерогенной реакции необязательно должна быть равна скорости самой медленной стадии т. к. все стадии взаимосвязаны между собой. Стадии, протекающие более быстро, могут оказывать влияние и на скорость самой медленной из них.

Скорость гетерогенной реакции прямо пропорциональна степени дисперсности реагирующих веществ, а также находится в прямой зависимости от скорости поступления молекул газа или растворенного вещества к зоне реакции, что по существу представляет собой скорость процесса диффузии.

§9. Катализ

Одним из наиболее распространенных в химической практике методов ускорения химических реакций является применение катализаторов.

Катализ – явление изменения скорости химической реакции в присутствии веществ, состояние и количество которых после реакции остаются неизменными.

Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химических реакций, но состав и количество которых в конце реакции остается неизменным. Изменение скорости химических реакций в присутствии катализаторов называется катализом, а сами реакции, протекающие в присутствии катализаторов, называются каталитическими.

Катализаторы оказывают различное влияние на скорость химических реакций: одни ускоряют — положительные катализаторы, другие замедляют — отрицательные катализаторы. Примерами положительных катализаторов могут служить вода в реакции порошка алюминия с иодом, никель в реакциях гидрирования непредельных соединений, соли ртути в производстве уксусного альдегида и ферменты в различных биохимических процессах.

К отрицательным катализаторам — замедлителям реакций — относятся антистарители, антиокислители, ингибиторы и т. п. Антистарители применяются для замедления старения каучуков, пластмасс, а антиокислители замедляют окисление органических веществ. Например, лимонная и аскорбиновая кислоты препятствуют окислению (прогорканию) жиров. Ингибиторы, такие как NaNO_2 , Na_3PO_4 , Na_2CrO_4 и др., широко используются как замедлители коррозии металлов.

Вещества замедляющие действие катализатора называют каталитическими ядами. Вещества ускоряющие действие катализатора называют промоторами. Промотор увеличивает число активных центров.

Специфичность катализатора заключается в его способности ускорять только одну реакцию или группу однотипных реакций и не влиять на скорость других реакций. Так, например, многие переходные металлы (платина, медь, никель, железо и т.д.) являются катализаторами для процессов гидрирования; оксид алюминия катализирует реакции гидратации и т.д.

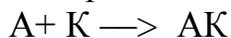
Селективность катализатора – способность ускорять одну из возможных при данных условиях параллельных реакций. Благодаря этому можно, применяя различные катализаторы, из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты.

Различают два вида катализа: гомогенный и гетерогенный. При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества находятся, в одной фазе и между ними нет поверхности раздела. К гомогенному катализу можно отнести кислотный гидролиз крахмала, применяемый для получения патоки; кислотный гидролиз сахарозы, происходящий при запекании фруктов, варке сиропа, где роль катализатора выполняют ионы водорода органических кислот.

Гомогенный катализ – каталитические реакции, в которых реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Рассмотрим некоторую реакцию



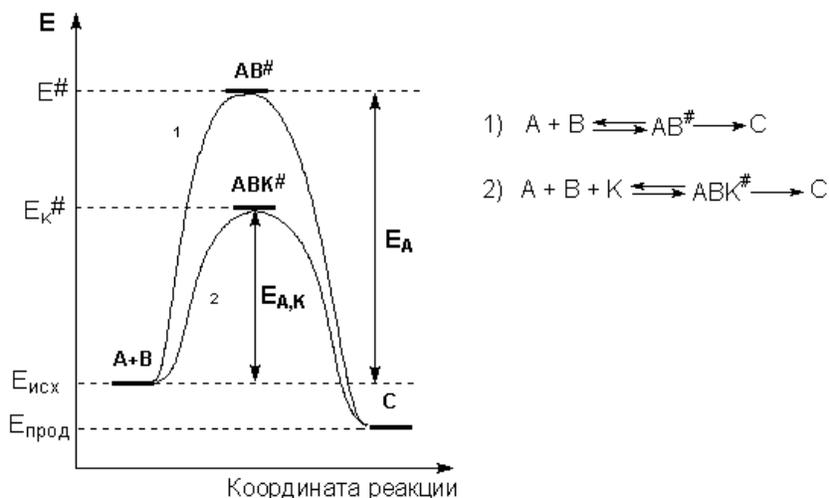
В присутствии катализатора осуществляются две быстро протекающие стадии, в результате которых образуются частицы промежуточного соединения АК и затем (через активированный комплекс $\text{ABK}^\#$) конечный продукт реакции с регенерацией катализатора:





Причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации при протекании реакции через активированный комплекс с участием катализатора (рисунок 9.9). Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2).

Рисунок 9.9



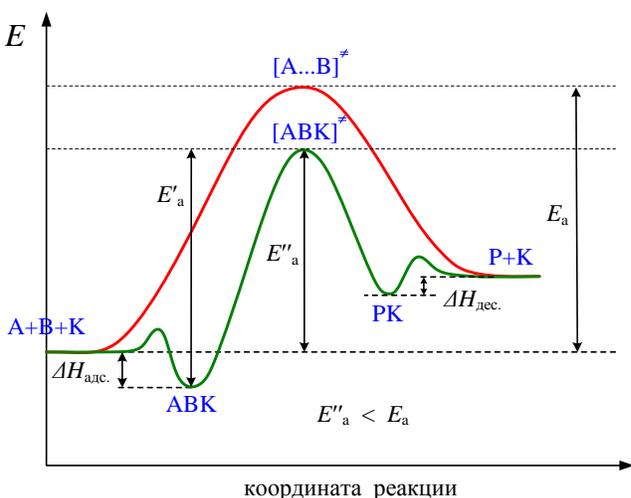
Когда катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах и между ними существует поверхность раздела, такой вид катализа называют гетерогенным. Чаще всего при гетерогенном катализе катализатором является твердое вещество, а реагирующие вещества жидкие или газообразные. Примерами могут служить окисление аммиака (газообразная фаза) в присутствии платины (твердая фаза) или разложение перекиси водорода (жидкая фаза) в присутствии угля или диоксида марганца (твердая фаза).

Гетерогенный катализ – каталитические реакции, идущие на поверхности раздела фаз, образуемых катализатором и реагирующими веществами. Механизм гетерогенно-каталитических процессов значительно более сложен, чем в случае гомогенного катализа. В каждой гетерогенно-каталитической реакции можно выделить как минимум шесть стадий:

1. Диффузия исходных веществ к поверхности катализатора.
2. Адсорбция исходных веществ на поверхности с образованием некоторого промежуточного соединения: $A + B + K \longrightarrow ABK$
3. Активация адсорбированного состояния (необходимая для этого энергия есть истинная энергия активации процесса): $ABK \longrightarrow ABK^\#$
4. Распад активированного комплекса с образованием адсорбированных продуктов реакции: $ABK^\# \longrightarrow CDK$
5. Десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.
 $CDK \longrightarrow C + D + K$
5. Диффузия продуктов реакции от поверхности катализатора.

Энергетическая диаграмма гетерогенного каталитического процесса и в присутствии катализатора

Рисунок 9.10



Примером микрогетерогенного катализа является ферментативный катализ, протекающий под действием ферментов.

Специфической особенностью гетерокаталитических процессов является способность катализатора к промотированию и отравлению.

Промотирование – увеличение активности катализатора в присутствии веществ, которые сами не являются катализаторами данного процесса (промоторов). Например, для катализируемой металлическим никелем реакции $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, введение в никелевый катализатор небольшой примеси церия приводит к резкому возрастанию активности катализатора.

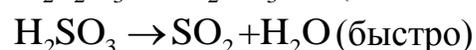
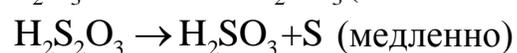
Отравление – резкое снижение активности катализатора в присутствии некоторых веществ (т. н. каталитических ядов). Например, для реакции синтеза аммиака (катализатор – губчатое железо), присутствие в реакционной смеси соединений кислорода или серы вызывает резкое снижение активности железного катализатора; в то же время способность катализатора адсорбировать исходные вещества снижается очень незначительно.

§10. Лабораторная работа «Исследование скорости разложения тиосульфата натрия»

Тиосульфат натрия разлагается в растворе серной кислоты по уравнению реакции:



Реакция состоит из следующих стадий:



Скорость суммарного процесса определяется второй (медленной) стадией.

Опыт № 1. зависимость от концентрации.

В пять пробирок наливают из бюреток 0.1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и воду в количествах, указанных в таблице. В другие пять пробирок наливают из бюретки по 5 мл 1M H_2SO_4 (первый раствор приливают ко второму) и отсчитывают время до начала помутнения содержимого каждой пробирки. Результаты записывают в таблицу по форме (таблица 1)

Таблица 1. Результаты опыта

Объем, мл			С (Na ₂ S ₂ O ₃) (а + б + в) моль/л	Время до появления мути, τ, сек	W _{усл.} =1/τ, сек ⁻¹
Na ₂ S ₂ O ₃ (а)	H ₂ O (б)	H ₂ SO ₄ (в)			
1	4	5	0,01		
2	3	5	0,02		
3	2	5	0,03		
4	1	5	0,04		
5	0	5	0,05		

В этом и следующих опытах измеряется не скорость реакции, а промежуток времени между началом реакции и ее видимым результатом, однако этот промежуток времени обычно пропорционален скорости реакции, поэтому величину назовем условной скоростью реакции $W_{усл.}$. Строят график зависимости скорости разложения тиосульфата от концентрации. Какой вывод можно сделать о порядке исследуемой реакции на основании полученной зависимости?

Опыт №2. Зависимость от температуры

В три пробирки наливают по 5мл 0,1М Na₂S₂O₃, а в три другие. Помещают все пробирки в стакан с водой и через 5–7 мин., измерив температуру воды в стакане, сливают вместе содержимое одной пары пробирок с H₂SO₄ и Na₂S₂O₃, и отсчитывают время до начала помутнения. Переливают в стакан немного горячей воды так, чтобы температура воды в стакане увеличилась примерно на 10⁰. Слив содержимое второй пары пробирок с H₂SO₄ и Na₂S₂O₃, определяют также время до начала появления мути. Опыт с последней парой пробирок проводят при температуре приблизительно на 20⁰ выше первоначальной. Результаты записывают в таблицу по форме (таблица 2).

Таблица 2 Результаты опыта

t ⁰ С,	1/T	Время от начала отсчета времени до помутнения, с	W _{усл.} =1/τ, сек ⁻¹	lg W

Строят график зависимости логарифма скорости реакции обратной величины абсолютной температуры. Из графика определяют тангенс угла наклона и вычисляют энергию активации: $E = -2,3 \cdot \text{tg}\alpha$

§11. Примеры решения типовых задач

Задача Для реакции $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ при $T_1 = 298,2 \text{ К}$ $k_1 = 0,00203$, $T_2 = 388,2 \text{ К}$ $k_2 = 0,4751$. Рассчитайте для этой реакции энергию активации, константу скорости при $T_3 = 288,2 \text{ К}$ и температурный коэффициент реакции.

Решение.

а) для нахождения энергии активации воспользуемся интегральной формой уравнения Аррениуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right);$$

$$Ea = \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 388,2 \cdot 298,2}{388,2 - 298,2} \ln \frac{475,1 \cdot 10^{-3}}{2,03 \cdot 10^{-3}} = 58339 \text{ Дж/моль.}$$

б) для нахождения k_3 при T_3 воспользуемся той же формулой уравнения Аррениуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_3} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{T_2 - T_3}{T_2 T_3} \right)$$

$$\ln k_2 - \ln k_3 = \frac{Ea}{R} \left(\frac{T_2 - T_3}{T_2 T_3} \right)$$

$$\ln k_3 = \ln k_2 - \frac{Ea}{R} \left(\frac{T_2 - T_3}{T_2 T_3} \right) = \ln 475,1 \cdot 10^{-3} - \frac{58339}{8,314} \left(\frac{388,2 - 288,2}{388,2 \cdot 288,2} \right) = -7,0161;$$

$$k_3 = 8,973 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}.$$

в) для определения температурного коэффициента скорости воспользуемся математическим выражением правило Вант-Гоффа:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{T_2 - T_1 / 10}$$

$$\gamma = \frac{T_2 - T_1}{10} \sqrt[10]{\frac{k_2}{k_1}} = \sqrt[9]{\frac{475,1 \cdot 10^{-3}}{2,03 \cdot 10^{-3}}} = 1,833$$

§12. Задачи для самостоятельного решения

1. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с 10 до 30°C ($\gamma=3$)?

Решение

По правилу Вант-Гоффа: $\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{T_2 - T_1 / 10}$

$$3 = \frac{T_2 - T_1}{10} \sqrt[10]{\frac{k_2}{k_1}} = \frac{30 - 10}{10} \sqrt[10]{\frac{k_2}{k_1}} = \sqrt[2]{\frac{k_2}{k_1}}$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 3^2 = 9$$

2. В реакции $C(т) + 2H_2(г) = CH_4(г)$ концентрацию водорода уменьшили в 3 раза. Как изменится скорость реакции?

Решение:

По закону действующих масс:

$$v = k \cdot [C] \cdot [H_2]^2 = k \cdot [C] \cdot \left(\frac{[H_2]}{3}\right)^2 = \frac{k \cdot [C] \cdot [H_2]^2}{9}$$

Значит после уменьшения концентрации водорода в 3 раза, скорость реакции снизилась в 9 раз.

3. Константа скорости некоторой реакции с увеличением температуры изменялась следующим образом: $t_1 = 20^\circ\text{C}$, $k_1 = 2,76 \cdot 10^{-4}$; $t_2 = 50^\circ\text{C}$, $k_2 = 137,4$. Определите температурный коэффициент химической реакции.

Решение:

По правилу Вант-Гоффа: $\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{T_2 - T_1 / 10}$

$$\gamma = \sqrt[10]{\frac{k_2}{k_1}^{T_2 - T_1}} = \sqrt[10]{\frac{137,4}{2,76 \cdot 10^{-4}}^{50 - 20}} = \sqrt[10]{496376,81} = 79$$

Температурный коэффициент равен примерно 79.

4. Константа скорости синтеза иодоводорода из простых веществ равны: при 302°C $k_1 = 0,475 \text{ дм}^3/(\text{моль ч})$, при 374°C $k_2 = 18,8 \text{ дм}^3/(\text{моль ч})$. Рассчитайте энергию активации данного процесса.

Решение:

$$E_a = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} R \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{374 - 302}{374 \cdot 302} \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{18,8}{0,475}$$

$$E_a = 160000 \text{ Дж / моль} = 160 \text{ кДж / моль}$$

5. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 25°C до 85°C , если энергия активации равна 100 кДж/моль . Рассчитайте температурный коэффициент скорости этой реакции.

6. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 20°C до 170°C , если при повышении температуры на каждые 25°C скорость реакции увеличивается в 3 раза?

7. Константа скорости реакции при 600 K равна $7,5$, а при 650 K – 450 . Вычислите E_a , рассчитать константу скорости при 700 K .

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №10.

Тема: Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Строение атома.

Учебно-целевые задачи: Ознакомиться с основными положениями квантовой механики. Уметь использовать правила и принцип для составления электронных конфигураций атомов. Уметь прогнозировать валентность атомов элементов.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов

прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;

- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Основные положения квантовой механики. Понятие о волновой функции, электронном облаке и атомной орбитали.
2. Уравнения Де-Бройля, Шредингера и принцип неопределенности Гейзенберга. Квантово-механическая модель атома.
3. Характеристики энергетического состояния электрона в системе квантовых чисел.
4. Принцип Паули, принцип минимума энергии и правило Гунда. Их использование для объяснения последовательности заполнения электронных оболочек атома.

В основе атомно-молекулярной теории строения вещества лежит представление о возможности разделения физического тела на малые части, каждая из которых сохраняет химические свойства тела. Эти части были названы молекулами.

Предполагалось, что молекулы сложного состава можно разделить на части, называемые атомами. Атомы в химических реакциях не изменяются. Если допустить существование движущихся атомов и молекул, то можно объяснить многие наблюдаемые на опыте свойства физических тел. При этом считалось, что опытные факты можно истолковать, считая атомы и молекулы точечными телами. Однако в конце XIX – начале XX в. были открыты явления, заставляющие сделать предположение о сложности строения атомов и молекул.

Изучение прохождения электрического тока через газы и растворы позволило обнаружить одну из составных частей атома и молекулы – электрон.

При изучении прохождения электрического тока через растворы электролита были открыты законы электролиза и введено представление о существовании положительного и отрицательного заряженных атомов или групп атомов – катионов и анионов.

Эти факты привели к мысли о том, что атом можно представить как сложное образование, состоящее из электронов и области, несущей положительный заряд. Возник вопрос об относительном расположении электронов и положительно заряженной остальной части атома.

В. Томсон и Д. Д. Томсон предложили модель строения атома. Атом представляет положительно заряженный шар, в котором вкраплены отрицательно заряженные электроны.

В том же году японский физик Х. Нагаока предложил иную модель строения атома: атом имеет строение, напоминающее строение планеты Сатурн с её кольцами спутников. Основная часть атома - положительно заряженный шар, вокруг которого по кольцевым орбитам вращаются электроны.

Э. Резерфордом было изучено прохождение через фольгу дважды ионизированных атомов гелия – α -частиц. Оказалось, что область положительного заряда атома очень невелика по размерам, что противоречило модели В. Томсона и Д. Д. Томсона. Э. Резерфорд использовал планетарную модель Х. Нагаоки. Однако он предложил в отличие от Нагаоки, что масса атома почти целиком сосредоточена в области положительного заряда. Эта область была названа ядром атома. Ядерная модель атома предложена Э. Резерфордом в 1911 г. Но она не могла объяснить факта устойчивости атома: ведь согласно законам электродинамики электроны должны были бы излучать электромагнитные волны, теряя кинетическую энергию и уменьшая свою скорость, пока не упадут на ядро.

В дальнейшем изучение строения атома развивалось по двум направлениям – исследование атомного ядра и электронной оболочки атома. Первая количественная теория простейшего атома водорода была разработана Н. Бором в 1913г.

Н. Бор предложил модель атома водорода, исходя из гипотезы Резерфорда, дополненной новыми положениями:

1. Электрон может вращаться по определённым круговым орбитам, не излучая энергии.
2. Ближайшая к ядру орбита отвечает нормальному, наиболее устойчивому состоянию атома.
3. Поглощение и излучение атомом энергии происходят лишь при перескоке электрона с одной орбиты на другую.

§1. Начала волновой механики.

Открытия физики конца XIX - начала XX в. привели к выводу о том, что свет, который раньше рассматривался как пример волнового процесса, можно рассматривать как совокупность частиц (фотонов), обладающих механическими характеристиками движения – массой, энергией и импульсом. В 1900 г. М. Планком было предположено, что процесс излучения атомами световой энергии происходит не непрерывно, а порциями, квантами, величина которых зависит от частоты испускаемого света:

$$E = h \cdot \nu$$

В 1905 г. А. Эйнштейн показал, что масса тела связана с его энергией соотношением $E = mc^2$. Уравнения Планка и Эйнштейна дают возможность получить соотношение между массой фотона и длиной волны света, или частотой световых колебаний:

$$E = h\nu = mc^2 \quad \text{где} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

В 1924 г. Луи де Бройль предположил, корпускулярно волновая природа присуща не только свету, но и любым другим микрочастицам. При этом длина волны, соответствующая данной частице:

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

В 1927 г. Девиссон и Джермер обнаружили, что при дифракции электронов на никеле возникает дифракционная картина, сходная с дифракцией света на кристаллической решетке. Это явление получило название дифракции электронов. Оно считается экспериментальным доказательством существования волн де Бройля или корпускулярно-волнового дуализма электронов.

В волновых свойствах электрона заложен один из принципов волновой механики.

Вторым является принцип неопределённости Гейзенберга (1925г.).

В механике наблюдение волнового процесса – периодического колебания сплошной среды – позволяет определить длину волны и скорость её распространения. Чем больше область пространства, в котором распространяется волна, тем точнее можно определить эти характеристики. Иначе обстоит дело при переходе к объектам микромира. Гейзенберг показал, что точное определение положения электрона на орбите и его скорость не могут быть зафиксированы. Произведение неопределённостей положения (Δx) и скорости (Δp) никогда не может быть меньше, чем h/m_e :

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{m_e} \quad \text{или} \quad \Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$$

Промежуток пространства, в котором вероятность нахождения электрона велика, называется **электронным облаком**.

А часть околоядерного пространства, которая охватывает около 90% электронного облака, называется **атомной орбиталью**.

Представление об атоме с определёнными орбитами заменяется в волновой механике представлением о вероятном нахождении электрона в той или иной части атома. Оценка этой вероятности производится при решении уравнения Шредингера, описывающего движение электрона.

Исходя из представления о наличии у электрона волновых свойств Шредингер в 1925 г. предположил, что состояние движущегося в атоме электрона должно описываться известным в физике уравнением стоячей электромагнитной волны. Подставив в это уравнение выражение де Бройля ($\lambda=h/mv$), он получил новое уравнение, связывающее энергию электрона с пространственными координатами и так называемой **волновой функцией (ψ)**, соответствующей в этом уравнении амплитуде трёхмерного волнового процесса.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \cdot \nabla^2\Psi + (E - U)\Psi = 0$$

E – полная энергия, U – потенциальная энергия электрона, $\nabla^2\Psi$ – вторая производная волновой функции по осям x, y, z $\nabla^2\Psi = \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}$

Особенно важное значение для характеристики состояния электрона имеет волновая функция ψ . Подобно амплитуде любого волнового процесса, она может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Однако величина ψ^2 всегда положительна. Причем чем больше значение ψ^2 в данной области пространства, тем выше вероятность того, что электрон проявит здесь своё действие, т.е. его существование будет обнаружено в каком-либо физическом процессе.

Более точным будет следующее утверждение: **вероятность обнаружения электрона в некотором малом объеме ΔV выражается произведением $\psi^2\Delta V$** . Таким образом, сама величина ψ^2 выражает плотность вероятности нахождения электрона в соответствующей области пространства.

§2. Квантовые числа

Для электрона, находящегося под действием сил притяжения к ядру, уравнение Шредингера имеет решения не при любых, а только при определённых значениях энергии. Решением этого уравнения являются 3 квантовых числа (n, l, m).

Энергия электрона в реальном атоме квантована.

Возможные энергетические состояния электрона в атоме определяются величиной **главного квантового числа n** , которое может принимать положительные целочисленные значения: 1, 2, 3, ... и т.д. Наименьшей энергией электрон обладает при $n = 1$; с увеличением n энергия электрона возрастает. Поэтому состояние электрона, характеризующееся определённым значением главного квантового числа, принято называть **энергетическим уровнем** электрона в атоме: при $n = 1$ электрон находится на первом энергетическом уровне, при $n = 2$ на втором и т.д.

Главное квантовое число определяет и размеры электронного облака. Для энергетических уровней электрона в атоме (т.е. для электронных слоёв или оболочек),

соответствующих различным значениям n , были приняты следующие буквенные обозначения:

Главное квантовое число n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение энергетического уровня	K	L	M	N	O	P	Q

Не только энергия электрона в атоме не может быть произвольной. Произвольной не может быть и форма электронного облака. Она определяется **орбитальным (побочное) квантовым числом l** , которое может принимать значения от **0 до $(n - 1)$** , где n – главное квантовое число. Различным значениям n отвечает разное число возможных значений l . Так, при $n = 1$ возможно только одно значение орбитального квантового числа $l = 0$, при $n = 2$ l может быть равно 0, 1, при $n = 3$ возможны значения $l = 0, 1, 2$.

Состояния электрона, характеризующиеся различными значениями l , принято называть **энергетическими подуровнями** электрона в атоме. Этим подуровням присвоены следующие буквенные обозначения:

Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3
Обозначение энергетического подуровня	s	p	d	f

Из уравнения Шредингера также следует, что и ориентация электронного облака в пространстве не может быть произвольной: она определяется значением третьего, так называемого **магнитного (азимутального) квантового числа m** .

Магнитное квантовое число может принимать любые целочисленные значения, как положительные, так и отрицательные, в пределах от $+l$ до $-l$ через нуль. Так, для s-подуровня ($l = 0$) возможно только одно значение $m = 0$; для p-электронов ($l = 1$) возможны $m = 1, 0, -1$; при $l = 2$ (d-подуровень) возможны пять различных значений $m = 2, 1, 0, -1, -2$.

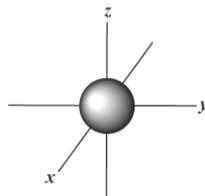
Состояние электрона в атоме, характеризующееся определёнными значениями квантовых чисел n, l, m , т.е. определёнными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака, получило название атомной электронной орбиталию.

Электронные подоболочки обозначают по типам соответствующих им линий в атомных спектрах:

- s-подоболочка названа по «резкой» s-линии – sharp;
- p-подоболочка названа по «главной» p-линии – principal;
- d-подоболочка названа по «диффузной» d-линии – diffuse;
- f-подоболочка названа по «фундаментальной» f-линии – fundamental.

Поскольку s – состоянию соответствует единственное значение магнитного квантового числа ($m=0$), то любые возможные расположения s-электронного облака в пространстве идентичны (рисунок 10.1).

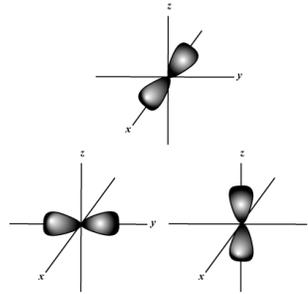
Рисунок 10.1



Электронные облака, отвечающие p-орбиталям ($l = 1$), могут характеризоваться тремя различными значениями m : в соответствии с этим они могут располагаться в пространстве тремя способами. При этом три p-электронных облака ориентированы во

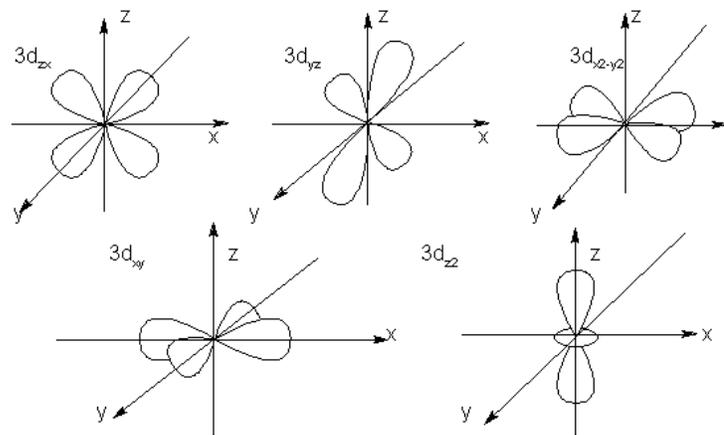
взаимно перпендикулярных направлениях, которые обычно принимают за направления осей (p_x , p_y , p_z) (рисунок 10.2).

Рисунок 10.2



Для d-орбиталей ($l=2$) возможно уже пять значений магнитного числа m , соответственно, пять различных ориентаций в пространстве (рисунок 10.3).

Рисунок 10.3



Исследования атомных спектров привели к выводу, что, помимо квантовых чисел n , l , m , электрон характеризуется ещё одной квантовой величиной, не связанной с движением электрона вокруг ядра, а определяющей его собственное состояние. Эта величина получила название **спинового квантового числа** или **просто спина**; спин обозначают буквой s . Спин электрона может иметь только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Четыре квантовых числа – n , l , m , s – полностью определяют состояние электрона в атоме.

§3. Принципы заполнения атомных орбиталей электронами

Число электронов в атоме химического элемента определяется зарядом ядра, который равен порядковому номеру этого элемента в периодической системе Д.И.Менделеева. Распределение электронов в атомах подчиняется трём основным принципам.

1. **Принцип минимума энергии.** Электроны в невозбуждённом атоме распределяются по энергетическим уровням и подуровням так, чтобы их суммарная энергия была минимальна. Энергия электрона в атоме в основном определяется главным и орбитальным квантовыми числами, поэтому сначала заполняются те подуровни, для которых сумма $(n+l)$ является наименьшей (правило В.М.Клечковского). В соответствии с этим в многоэлектронном атоме наблюдается следующая последовательность: $1s < 2s <$

$2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 6p$. Эту последовательность можно представить в краткой форме: $E_{ns} < E_{(n-1)d} \approx E_{(n-2)f} < E_{np}$

2. **Принцип Паули.** В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырёх квантовых чисел.

3. **Правило Гунда.** В невозбуждённых атомах электроны в пределах данного подуровня занимают максимальное число свободных орбиталей, при этом суммарный спин максимален.

§4 Основные характеристики атомов элементов

1. **Радиус атома.** Размер атома не может быть определён точно, т.к. электронные орбитали атомов не имеют строго ограниченных контуров. Следовательно, речь может идти не об абсолютных размерах атомов, а только о размерах этих частиц в кристаллах и молекулах, т.е. об эффективных радиусах ($r_{ат}$). Эффективные радиусы атомов периодически изменяются в зависимости от заряда их ядра и числа электронов. В периоде с возрастанием заряда ядра атомные радиусы уменьшаются вследствие увеличения сил взаимодействия электронов и ядром. В группах атомные радиусы элементов, как правило, возрастают сверху вниз, т.к. увеличивается число электронных слоёв в атомах элементов.

Орбитальный радиус несвязанного атома рассчитывается квантово-химическими методами как расстояние от его ядра до максимума электронной плотности, относящегося к последней занятой электронной орбитали.

В группах для однотипных элементов при движении сверху вниз наблюдается закономерный рост орбитальных радиусов, что связано с увеличением числа электронных оболочек. В периодах при движении слева направо прослеживается, как правило, уменьшение орбитальных радиусов.

Отклонение от такого закономерного уменьшения орбитальных радиусов наблюдается, например, при переходе от Mg к Al и объясняется тем, что последний электрон в атоме Al уже занимает $3p$ -орбиталь, а это способствует увеличению орбитального радиуса. Аналогичное возрастание орбитального радиуса атома по той же причине происходит и при переходе от Zn к Ga. Приводимые ниже радиусы связанных атомов (атомные, металлические) найдены путем деления пополам кратчайших межатомных расстояний в кристаллических структурах простых веществ с координационным числом 12. При других значениях координационные числа в соответствующие данные внесены необходимые поправки. Обратим внимание, что в кристалле радиус атома гелия намного больше аналогичного для атома водорода. Объяснить это можно, если принять во внимание запрет на перекрывание атомных орбиталей для атомов гелия и отсутствие такого запрета для атомов водорода.

2. **Энергия ионизации.** $E_{и}$ – это энергия отрыва электрона от атома элемента с образованием катиона: $\text{Э} - \bar{e} \rightarrow \text{Э}^+$ (кДж/моль). В периоде наибольшую $E_{и}$ имеют элементы IA группы (щелочные металлы), т.к. в атомах этих элементов на внешнем энергетическом уровне находится 1 электрон, который значительно удалён от ядра. Поэтому характерной особенностью щелочных металлов является склонность к отдаче

электронов (металлические свойства). В пределах каждой группы А энергия ионизации уменьшается сверху вниз, что свидетельствует о большем взаимодействии между ядром и электронами. В группах Б (d-элементы), за исключением ШБ, изменение энергии ионизации носит обратный характер – она увеличивается сверху вниз.

Различают первую, вторую, третью и т. д. энергии ионизации атома. **Первая энергия ионизации** – это минимальная энергия, необходимая для удаления первого электрона из основного состояния атома. **Вторая энергия ионизации** – минимальная энергия, необходимая для удаления второго электрона из основного состояния однозарядного катиона. Аналогично определяются **третья** и **последующие энергии ионизации атома**. Очевидно, что для удаления второго электрона необходимо затратить больше энергии, чем для удаления первого электрона. Этот факт объясняется тем, что второй электрон приходится удалять уже из однозарядного катиона.

Анализ первых энергий ионизации атомов показывает, что в целом наблюдается закономерность роста этих величин в периодической таблице при движении слева направо и снизу вверх. Имеются и объяснимые исключения. Например, энергия ионизации атома Ве (0,90) выше аналогичной характеристики атома В (0,80). Этот факт легко объяснить, если принять во внимание, что третий электрон во втором электронном слое атома В помещается уже на $2p$ -орбиталь. Здесь сказывается взаимное отталкивание этого электрона и находящихся в предыдущем электронном подслое. Аналогичное исключение наблюдается и при переходе от Mg к Al.

3. **Энергия сродства к электрону.** E_{cp} – это энергия присоединения электрона к электронейтральному атому элемента с образованием аниона:
 $\text{Э} + \bar{e} \rightarrow \text{Э}^-$ (кДж/моль).

Она возрастает у элементов в пределах периода слева направо, достигая максимума у галогенов. У элементов группы А сверху вниз наблюдается уменьшение энергии сродства вследствие существенного увеличения радиуса. У элементов группы Б наоборот.

Отрицательные значения сродства показывают, что для присоединения еще одного электрона к атому энергию необходимо затратить.

4. **Относительная электроотрицательность (ОЭО).** Это величина, характеризующая относительную способность атома элемента притягивать к себе общие электроны в молекуле. Используют различные количественные оценки электроотрицательности атома, например полусумму его сродства к электрону и потенциала ионизации (метод Малликена).

$$\text{Э.О} = \frac{E_{\text{и}} + E_{\text{cp}}}{2}$$

Существуют и другие подходы к определению электроотрицательности. Так, первой и наиболее известной является шкала Л.Полинга, полученная из термодимических данных и предложенная в 1932 г. За начало отсчета в этой шкале произвольно принята величина электроотрицательности наиболее электроотрицательного элемента фтора, $\chi(\text{F}) = 4,0$.

Электроотрицательность элементов периодической системы, как правило, последовательно возрастает слева направо в каждом периоде. В пределах каждой группы,

за несколькими исключениями, электроотрицательность последовательно убывает сверху вниз. С помощью электроотрицательностей можно охарактеризовать химическую связь. Чем больше разница электроотрицательностей атомов, образующих химическую связь, тем больше степень ионности этой связи. Связи при разности электроотрицательностей атомов больше 2,1 могут считаться чисто ионными (по данным других научных источников, 50%-й ионности связи соответствует разность электроотрицательностей атомов, равная 1,7). Связи с меньшей разностью электроотрицательностей атомов относят к полярным ковалентным связям. Чем меньше разность электроотрицательностей атомов, образующих химическую связь, тем меньше степень ионности этой связи. Нулевая разность электроотрицательностей атомов указывает на отсутствие ионного характера у образованной ими связи, т. е. на ее сугубую ковалентность. Электроотрицательность атома, по-видимому, зависит и от степени его окисления.

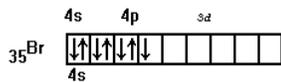
Так, для трех оксидов хрома: Cr^{+2}O , $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$, Cr^{+6}O_3 – наблюдается изменение их характера от основного (CrO) через амфотерный (Cr_2O_3) до кислотного (CrO_3). Один и тот же элемент – хром – в CrO ведет себя как типичный металл, в Cr_2O_3 – как амфотерный металл, а в CrO_3 – как типичный неметалл. При составлении химических формул соединений следует учитывать, что более электроотрицательные элементы помещаются правее, например, H_2S , OF_2 , SiBr_2F_2 .

§5. Примеры решения типовых задач

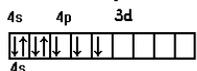
1. Какую ковалентность может проявлять бром в своих соединениях?

Решение

В атоме брома распределение электронов внешнего энергетического уровня по орбиталям следующее:



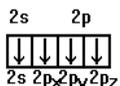
Ковалентность брома, определяемая по методу валентных связей (ВС) числом неспаренных электронов, равна единице. Но бром может проявлять и большую ковалентность, а именно, 3 и выше. У атомов брома есть свободные d-орбитали на 4-м энергетическом уровне. Если, например, один из электронов 4-го энергетического уровня перейдет с p-орбитали на d-орбиталь, то ковалентность брома будет равной 3:



Аналогичным образом объясняется ковалентность 5 и 7.

2. Электроны каких состояний (s -, p_x -, p_y -, p_z -) второго энергетического уровня атома углерода участвуют в образовании σ - и π -связей в молекуле этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$?

Решение. Электронная конфигурация возбужденного атома углерода может быть представлена следующим образом:



В образовании химической связи атомов углерода участвуют четыре неспаренных электрона 2-го энергетического уровня: один электрон в s - и три электрона в p -состоянии.

В молекуле этилена между атомами углерода две связи: одна σ -связь и одна π -связь. σ -связь осуществляется при перекрывании sp^2 -гибридных облаков соединяющихся атомов углерода. sp^2 -гибридизация происходит при перекрывании облаков электронов в s -, p_y - и p_x -состояниях. Атомы водорода к атомам углерода присоединяются также за счет σ -связи, которая создается перекрыванием sp^2 -гибридного облака атома углерода и s -облака атома водорода. π -связь образована при перекрывании "чистых" (негибридизованных) p_z -электронов облаков связывающихся атомов углерода.

§6. Задачи для самостоятельного решения.

1. Энергетическое состояние внешнего электрона атома описывается следующими значениями квантовых чисел: $n=3$, $l = 0$, $m = 0$. Атомы каких элементов имеют такой электрон? Составьте электронные формулы атомов этих элементов.

Этим значениям квантовых чисел соответствует подуровень $3S$, который имеется у натрия и магния: $3s^1$ и $3s^2$, соответственно.

2. Напишите электронные формулы для атомов натрия, хрома, палладия, железа, ксенона.

Na $3s^1$, Cr $4s^1 3d^5$, Pd $5s^2 4d^8$, Fe $4s^2 3d^6$, Xe $5s^2 5p^6$

3. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по орбиталям, отвечающим низшему энергетическому состоянию атомов: марганца, азота, кислорода, кремния, кобальта.

Mn $4s^2 3d^5$, N $2s^2 2p^3$, O $2s^2 2p^4$, Si $3s^2 3p^2$, Co $4s^2 3d^7$

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №11.

Тема: Химическая связь.

Учебно-целевые задачи: Уметь использовать МВС для характеристики химической связи в соединениях и некоторых свойств этих соединений.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Понятие о химической связи и механизме ее образования. Ковалентная связь и ее свойства: энергия, длина, насыщенность, направленность, полярность.
2. Метод валентных связей. Валентность атома и его координационно-насыщенное, валентно-насыщенное и валентно-ненасыщенное состояние.
3. Дипольный момент связи и ее поляризуемость. Ионная связь.

4. Понятие о гибридизации атомных орбиталей и виды гибридных состояний атома: sp^3 , sp^2 , sp , sp^3d^2 , sp^2d .

5. Водородная связь, механизм образования и ее роль в процессах ассоциации.

Химическая связь – это взаимодействие, которое связывает отдельные атомы в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы.

Основным условием образования химической связи является понижение общей энергии E многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов, т.е. $A_{\text{атом}} + B_{\text{атом}} \rightarrow AB_{\text{молекула}}$

$$E_{AB} < E_A + E_B$$

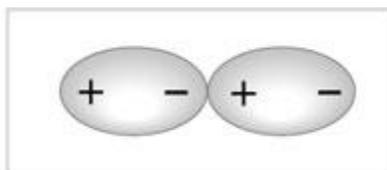
Различают 3 типа химической связи: ковалентная, ионная и металлическая.

Соединения с металлической связью имеют два важных отличия от ионно-ковалентных соединений:

1. Высокая электро- и теплопроводность,
2. Металлы – кристаллические вещества (исключение – ртуть).

Межмолекулярные связи (взаимодействия) носят как электростатический, так и донорно-акцепторный характер (орбитальное связывание). Среди межмолекулярных взаимодействий можно выделить **диполь-дипольное**. Очевидно, что два диполя будут ориентироваться относительно друг друга противоположными полюсами (рисунок 11.1).

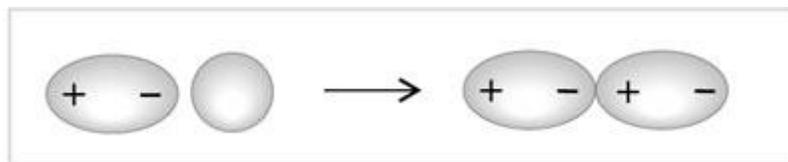
Рисунок 11.1



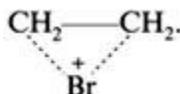
Наиболее ярким примером диполь-дипольного взаимодействия является водородная связь: $H_2O \dots H-O-H$.

Другой тип межмолекулярного взаимодействия – **индукционное**. Любой диполь, безусловно, оказывает электростатическое воздействие на рядом находящиеся неполярные молекулы, вызывая их поляризацию (рисунок 11.2).

Рисунок 11.2



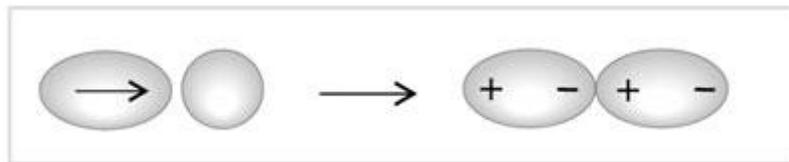
Например, неполярная молекула брома, подходя к π -облаку молекулы этилена, поляризуется так, что атакующим центром оказывается атом брома с частично положительным зарядом на нем. Об этом свидетельствует образование промежуточного бромониевого катиона:



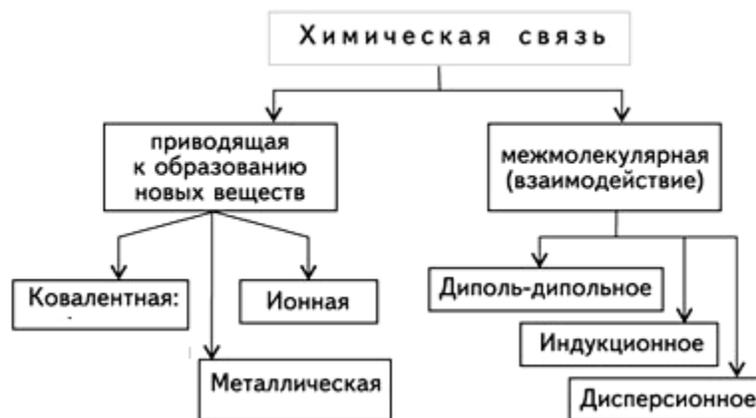
Возможно межмолекулярное взаимодействие и между совершенно неполярными молекулами. Мы привыкли рассматривать электронную плотность как нечто неизменное

во времени. Однако электронная плотность, как и атмосфера Земли, подвержена колебаниям (флуктуациям). Смещение электронной плотности у одного атома (образование мгновенного диполя) вызовет соответствующее смещение и у другого (рисунок 11.3).

Рисунок 11.3



Следствием подобных сдвигов электронной плотности является взаимное притяжение атомов. Данное взаимодействие называется **дисперсионным** и позволяет объяснить возможность существования конденсированных фаз (жидкой и твердой) для совершенно неполярных атомов и молекул, например для гелия. Все вышесказанное, касающееся типов химической связи, наглядно можно представить в виде следующей схемы (рисунок 11.4).



§1. Свойства химической связи

1. **Энергия связи.** Это та энергия, которая необходима для её разрыва; она всегда больше нуля. Энергия разрыва равна по величине, но противоположна по знаку энергии образования. Наиболее прочная связь в молекулах N_2 (945,3 кДж/моль) и CO (107,0 кДж/моль). Самая слабая связь между атомами азота в N_2O_3 (40,6 кДж/моль).

Экспериментально энергия разрыва определяется по закону Гесса.

2. **Длина связи.** Это расстояние между ядрами атомов, соединенных связью. Её можно экспериментально измерить с помощью рентгеноструктурного метода. Обычно длина ковалентной связи составляет 0,1 – 0,2 нм. Самая короткая связь в молекуле дейтериевого водорода HD (0,074 нм). Рекорд в длине связи принадлежит атомам гелия $He...He$ – 6,2 нм.

3. **Кратность (порядок) связи.** В различных теориях строения химической связи кратность определяют по-разному. В теории электронных пар Льюиса порядок связи – это число электронных пар, осуществляющих химическую связь. Порядок может быть целым и дробным.

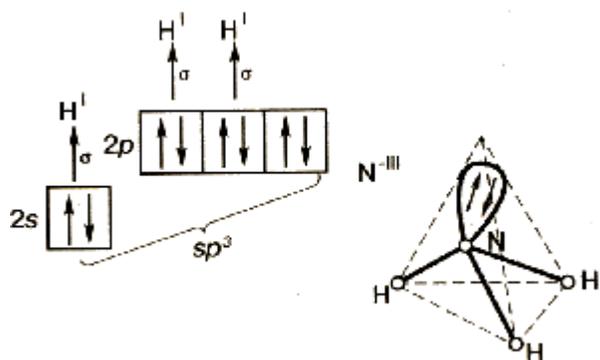
Так порядок связи в O_2 равен 2, в молекулярном ионе $O_2^- = 2,5$, а в ионе $O_2^+ = 1,5$. Чем выше кратность связи, тем большее число электронов обеспечивает связь, и тем труднее её разорвать. Так, энергия тройной связи $HC \equiv CH$ 962 кДж/моль, двойной связи $H_2C = CH_2$ 712 кДж/моль и одинарной $H_3C - CH_3$ 369 кДж/моль. Чем выше кратность, тем короче связь.

4. **Полярность связи.** Она показывает, насколько электронная плотность смещена к одному из атомов. Способность атома смещать к себе электронную плотность химической связи называется электроотрицательностью. Самые электроотрицательные элементы – активные неметаллы: F, O, N, Cl ; самые электроположительные – щелочные металлы. Чем больше разность электроотрицательностей атомов, участвующих в химической связи, тем более полярна связь. Предельный случай полярной связи – ионная. Количественно величина полярности определяется **дипольным моментом** (μ), который равен произведению эффективного заряда на расстояние между атомами. $\mu = q \cdot l$. Единица измерения – дебай [$D = 3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м]. Чем больше дипольный момент, тем более полярна молекула.

	HCl	HBr	HI
μ, D	3.24	2.87	1.14

Дипольный момент уменьшается, т.к. уменьшается разница электроотрицательностей между атомами.

Дипольный момент молекулы равен векторной сумме дипольных моментов ее химических связей (с учетом наличия неподеленных пар электронов). Если полярные связи расположены в молекуле симметрично, то положительные и отрицательные заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом является неполярной. Так происходит, например, с молекулой диоксида углерода. Многоатомные молекулы с несимметричным расположением полярных связей (и, следовательно, электронной плотности) являются в целом полярными. Это относится, в частности, к молекуле воды.

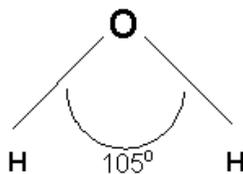


п.м.,

На результирующее значение дипольного момента молекулы может повлиять неподеленная пара электронов. Так, молекулы NH_3 и NF_3 имеют тетраэдрическую геометрию (с учетом неподеленной пары электронов). Степени ионности связей азот-водород и азот-фтор составляют 15 и 19%, соответственно, а их длины – 101 и 137 соответственно. Исходя из этого, можно было бы сделать вывод о большем

дипольном моменте NF_3 . Однако эксперимент показывает обратное. При более точном предсказании дипольного момента следует учитывать направление дипольного момента неподеленной пары.

5. **Угол связи.** Это угол между воображаемыми прямыми, соединяющими центры атомов.



§2. Ковалентная связь. Методы описания химической связи

Учёные Гейтлер и Лондон, рассматривая молекулу водорода сделали вывод о том, что связь образуется только в том случае, если спины электронов разнонаправлены. А связь, образованная за счёт общей пары электронов, получила название *ковалентной*.

Существует 2 метода описания связи:

1. МВС – метод валентных связей, предложен американскими учёными Слейтером и Полингом;
2. ММО – метод молекулярных орбиталей (Малликен).

Основные положения МВС:

1. Связь возникает между двумя атомами при обобществлении двух электронов с разными спинами или один из атомов предоставляет пару электронов с противоположными спинами, а другой – свободную орбиталь.

$A\downarrow + B\uparrow \rightarrow A\downarrow\uparrow B$ или $A\uparrow\downarrow + \square B \rightarrow A\downarrow\uparrow B$. Рассмотрим образование связи в молекуле CO

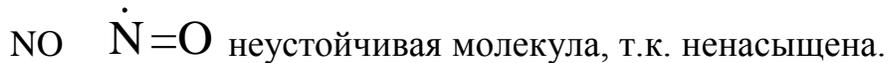
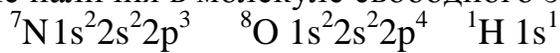
2. Связь возникает в том направлении, в котором перекрывание электронных облаков максимально.

3. Из двух орбиталей атома наиболее прочную связь образует та орбиталь, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома.

В соответствии с МВС ковалентная химическая связь имеет следующие свойства:

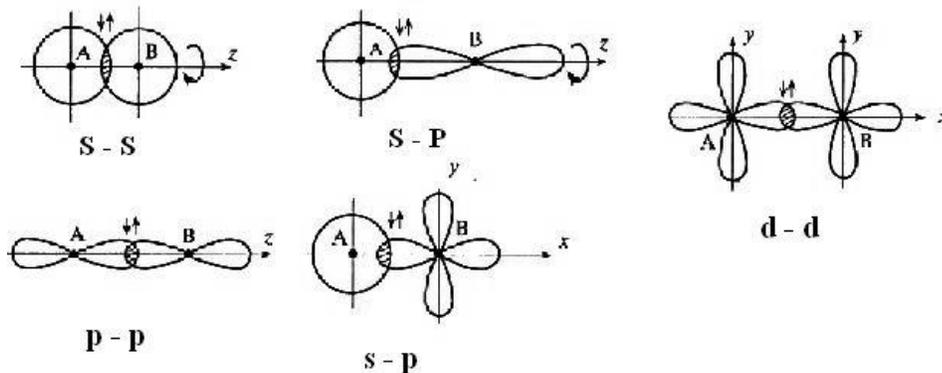
1. **Насыщаемость** обусловлена тем, что в образовании связи принимает участие только определенное количество электронов, как правило, единичных. Число возможных ковалентных связей зависит от числа неспаренных электронов на внешнем энергетическом подуровне у атома в возбужденном и невозбужденном состояниях и от числа свободных атомных орбиталей на внешних уровнях.

Различают насыщенные и ненасыщенные молекулы. Если сравним свойства молекул аммиака и монооксида азота, то заметим, что монооксид азот высоко химически активен вследствие наличия в молекуле свободного электрона.

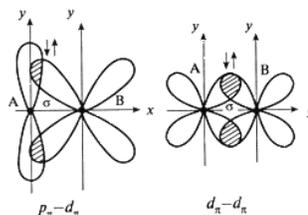


2. **Направленность** – свойство ковалентной связи располагаться таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков. Различают 3 вида ковалентной связи:

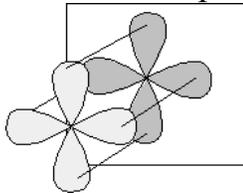
σ – связь – образуется по линии, соединяющей центры атомов,



π – связь – возникает в направлении перпендикулярном линии соединяющей центры атомов,



δ – связь образуют d-облака, находящиеся в параллельных плоскостях.



Направление связи обуславливает пространственную структуру (геометрическое строение) молекулы.

3. **Поляризуемость связи.** Все молекулы с разными элементами более или менее полярны. Электронная пара связи смещается к более электроотрицательному элементу. Условный заряд, возникающий на атомах при образовании связи, называется *эффективным зарядом*. Он устанавливается экспериментально. В молекуле HCl степень ионности составляет 18%. В молекуле NaCl ионная связь составляет 80%. Поэтому ковалентная связь подразделяется на ковалентную неполярную (частичный заряд $\delta \approx 0$) H_2 , O_2 , F_2 ; ковалентную полярную ($\delta \neq 0$) и, как крайний случай, при $\delta \approx 1$ – ионная. Т.к. ионная связь имеет свои особенности, этот тип химической связи выделяют.

§3. Ионная связь

Ионная связь отличается от ковалентной полярной тем, что она **ненаправлена и ненасыщаема**.

Ионная связь осуществляется в результате электростатического притяжения противоположно заряженных частиц. Ионная связь не обладает *направленностью*, т.к. электростатическое поле иона имеет сферическую симметрию. Однако, в кристаллическом (нерастворенном виде) практически вокруг каждого иона расположено (скоординировано) ограниченное число противоположно заряженных ионов, которое определяется в основном соотношением размеров ионов разного знака и не зависит от его заряда.

Центральный ион не компенсируется одним ионом противоположного знака, т.е. его поле действует по всем направлениям, поэтому связь *ненасыщаема*.

Отсутствие этих свойств обуславливает склонность ионных молекул к ассоциации, т.е. к соединению друг с другом. Поэтому химические формулы ионных соединений отражают лишь простейшее соотношение между числом атомов элементов, входящих в состав такой ассоциации.

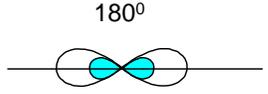
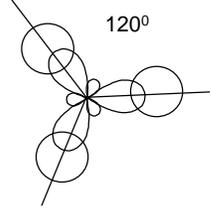
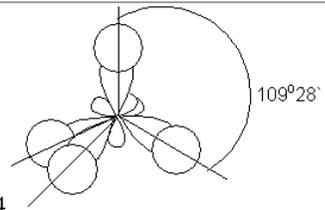
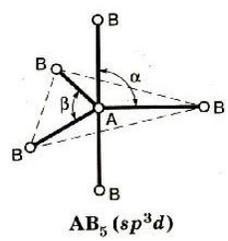
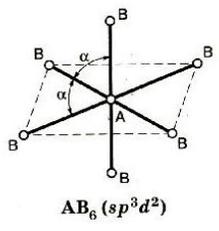
§4. Гибридизация атомных орбиталей

Итак, как было отмечено в начале, молекула образуется лишь в том случае, когда общая энергия молекулы меньше, чем энергия отдельных атомов.

Учёные Слейтер и Полинг предложили концепцию о гибридизации. Согласно ей в образовании ковалентной связи участвуют не «чистые», а так называемые «гибридные», усреднённые по форме и размерам, а, следовательно, и по энергии, орбитали. Число таких орбиталей равно числу исходных орбиталей.

Гибридные орбитали вследствие особой симметрии в образовании π -связей участия не принимают.

Таблица 11.1. Типы гибридизации

Тип гибридизации	Геометрическая форма	Угол между связями	Примеры
sp	линейная	180°	BeCl ₂ 
sp^2	треугольная	120°	BCl ₃ 
sp^3	тетраэдрическая	$109,5^\circ$	CH ₄ 
sp^3d	тригонально-бипирамидальная	$90^\circ; 120^\circ$	PCl ₅ 
sp^3d^2	октаэдрическая	90°	SF ₆ 

Чтобы определить тип гибридизации и форму химической частицы, поступают следующим образом:

- находят центральный атом и определяют число σ -связей (по числу концевых атомов);
- определяют степени окисления атомов в частице;
- составляют электронную конфигурацию центрального атома в нужной степени окисления;
- если это необходимо, проделывают то же самое для концевых атомов;
- изображают схему распределения валентных электронов центрального атома по орбиталям, при этом, вопреки правилу Гунда, максимально спаривают электроны;

- отмечают орбитали, участвующие в образовании связей с концевыми атомами;
- определяют тип гибридизации, учитывая все орбитали, участвующие в образовании связи, а также неподеленные электроны; если валентных орбиталей недостаточно, используют орбитали последующих энергетических уровней;
- по типу гибридизации определяют геометрию химической частицы

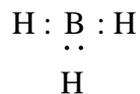
§6. Геометрические формы молекул

Когда говорят о формах молекул, прежде всего имеют в виду взаимное расположение в пространстве ядер атомов. О форме молекулы имеет смысл говорить, когда молекула состоит из трех и более атомов (два ядра всегда находятся на одной прямой). Форма молекул определяется на основе теории отталкивания валентных (внешних) электронных пар. Согласно этой теории молекула всегда будет принимать форму, при которой отталкивание внешних электронных пар минимально (принцип минимума энергии). При этом необходимо иметь в виду следующие утверждения теории отталкивания.

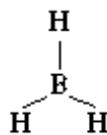
1. Наибольшее отталкивание претерпевают неподеленные электронные пары.
2. Несколько меньше отталкивание между неподеленной парой и парой, участвующей в образовании связи.
3. Наименьшее отталкивание между электронными парами, участвующими в образовании связи. Но и этого бывает недостаточно, чтобы развести ядра атомов, участвующих в образовании химических связей, на максимальный угол.

В качестве примера рассмотрим формы водородных соединений элементов второго периода: BeH_2 , BH_3 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , NH_3 , H_2O . Начнем с определения формы молекулы BeH_2 . Изобразим ее электронную формулу: $\text{H}:\text{Be}:\text{H}$, из которой ясно, что в молекуле отсутствуют неподеленные электронные пары. Следовательно, для электронных пар, связывающих атомы, есть возможность оттолкнуться на максимальное расстояние, при котором все три атома находятся на одной прямой, т.е. угол HBeH составляет 180° .

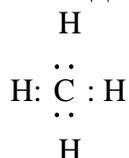
Молекула BH_3 состоит из четырех атомов. Согласно ее электронной формуле в ней отсутствуют неподеленные пары электронов:



Молекула приобретет такую форму, при которой расстояние между всеми связями максимально, а угол между ними равен 120° . Все четыре атома окажутся в одной плоскости – молекула плоская:



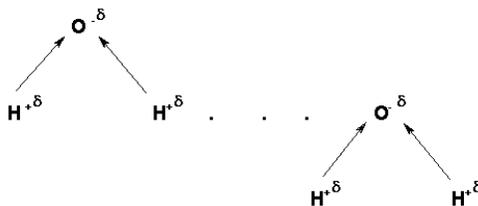
Электронная формула молекулы метана выглядит следующим образом:



H...F	H...O	H...N
40 кДж/моль	20 кДж/моль	8 кДж/моль

С уменьшение электроотрицательности атома, энергия связи также уменьшается.

Так при образовании молекулы воды, ковалентная связь O – H сильнополяризована за счёт электроотрицательности атома кислорода. Электронное облако связи смещено к кислороду, и вследствие этого, кислород приобретает эффективный отрицательный заряд $-\delta$, а водород $+\delta$, т.е. водород почти лишается электронного облака. Между H одной молекулы и O другой молекулы возникает электростатическое притяжение и, как следствие, водородная связь.

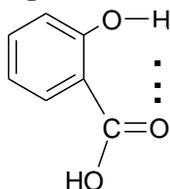


Образуется молекула состава $(H_2O)_n$.

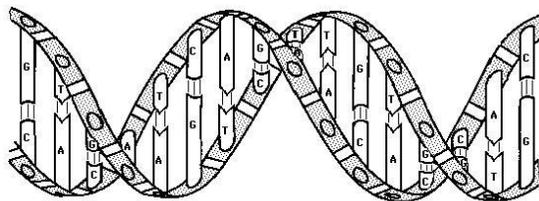
Благодаря водородным связям температура плавления и кипения в таких соединениях значительно выше, чем у аналогичных соединений без водородных связей.

Водородная связь бывает двух видов:

1. Внутримолекулярная – связь, образованная между атомами одной молекулы



2. Межмолекулярная – между атомами разных молекул. За счёт таких связей удерживаются спирали белков, нуклеиновых кислот.



§8. Примеры решения типовых задач

Пример. Объясните изменение валентного угла между связями в ряду соединений: H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te .

Решение. В ряду O – S – Se усиливается металлические свойства элементов. По мере увеличения размеров электронных облаков в этом ряду элементов полярность и прочность связи Э – H уменьшаются. Поэтому участие s-орбиталей в гибридизации с p-орбиталями для этих элементов становится все менее характерным. Так, в молекуле H_2O связи O – H образованы электронами sp^3 -гибридных орбиталей. Для теллура sp^3 -гибридное состояние практически не характерно. Это подтверждается уменьшением

значения валентного угла от $104,5^{\circ}$ у H_2O до 90° у H_2Te .

§8. Задачи для самостоятельного решения.

1. Какой тип гибридизации электронных облаков в молекулах BeF_2 , SiCl_4 , CS_2 , VBr_3 ? Какую пространственную конфигурацию имеют эти молекулы?

Ответ: sp , sp^3 , sp , sp^2 , соответственно

2. Как изменится значение угла между связями в ряду соединений CH_4 , NH_3 , H_2O и почему?

В молекуле метана $109,5^{\circ}$, аммиака $107,3^{\circ}$, воды 105° . Это связано с наличием пар электронов у атомов.

3. Какие электроны (p_x , p_y , p_z) участвуют в образовании σ - и π -связей в молекуле азота?

В образовании сигма (σ)-связей участвуют p_x орбитали, в образовании пи (π)-связей – p_y и p_z .

4. Рассмотрите молекулы B_2O_3 и NH_3 с позиций метода ВС. Отметьте:

- 1) из каких электронов образуются связывающие пары;
- 2) есть ли неподеленные пары и у каких атомов;
- 3) есть ли вакантные орбитали и у каких атомов;
- 4) возможно ли образование донорно-акцепторных связей.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ №12.

Тема: Итоговая работа №2.

Учебно-целевые задачи: Контроль усвоенных знаний по разделу

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ рассчитывать энергетические характеристики химических процессов, прогнозировать направление и глубину их протекания, рассчитывать равновесные концентрации веществ по известным исходным концентрациям и константе равновесия;
- ✓ рассчитывать количества компонентов растворов заданной концентрации и готовить растворы определенной концентрации;
- ✓ уметь предсказать образование осадка при сливании растворов известной концентрации;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов

прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;

- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Основные понятия термодинамики: система, процесс, параметры, функции.
2. Первое начало термодинамики. Энтальпия.
3. Закон Гесса и следствия из него.
4. Второе начало термодинамики. Энтропия.
5. Энергия Гиббса. Критерии самопроизвольности процессов: энтальпийный и энтропийный факторы.
6. Биоэнергетика.
7. Обратимые и необратимые реакции. Условия обратимости реакции. Приведите примеры.
8. Химическое и термодинамическое равновесия.
9. Константа химического равновесия и факторы, влияющие на ее величину.
10. Принцип Ле Шателье. Влияние температуры, давления и концентрации на равновесие.
11. Связь свободной энергии Гиббса с константой равновесия.
12. Основные понятия и предмет химической кинетики.
13. Скорость гомогенной реакции. Методы определения скорости реакции.
14. Зависимость скорости химических реакций от концентрации (закон действующих масс). Молекулярность реакции. Кинетические уравнения для реакций нулевого, первого и второго порядка.
15. Зависимость скорости реакции от температуры по Вант-Гоффу. Понятие об энергии активации. Уравнение Аррениуса. Расчет энергии активации.
16. Теория активных соударений и переходного комплекса.
17. Сложные химические реакции и их типы.
18. Гомогенный и гетерогенный катализ. Понятие о катализаторах.
19. Ферментативный катализ и его особенности. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Теории катализа.
20. Основные положения квантовой механики. Понятие о волновой функции, электронном облаке и атомной орбитали.
21. Уравнения Де-Бройля, Шредингера и принцип неопределенности Гейзенберга. Квантово-механическая модель атома.
22. Характеристики энергетического состояния электрона в системе квантовых чисел.
23. Принцип Паули, принцип минимума энергии и правило Гунда. Их использование для объяснения последовательности заполнения электронных оболочек атома.

24. Понятие о химической связи и механизме ее образования. Ковалентная связь и ее свойства: энергия, длина, насыщенность, направленность, полярность.
25. Метод валентных связей. Валентность атома и его координационно-насыщенное, валентно-насыщенное и валентно-ненасыщенное состояние.
26. Дипольный момент связи и ее поляризуемость. Ионная связь.
27. Понятие о гибридизации атомных орбиталей и виды гибридных состояний атома: sp^3 , sp^2 , sp , sp^3d^2 , sp^2d .
28. Понятие о методе молекулярных орбиталей: основные положения и построение энергетических схем простых молекул.
29. Водородная связь, механизм образования и ее роль в процессах ассоциации.

