

ПРИДНЕСТРОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. Т.Г. ШЕВЧЕНКО  
Естественно-географический факультет  
*Кафедра химии и МПХ*

# **ФИЗКОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ**

## **Часть I**

*Учебно-методическое пособие  
для фармацевтов и студентов педагогических направлений  
по направлению подготовки 3.33.05.01 «Фармация»*

Тирасполь, 2024

УДК 541.1(075.8)  
ББК Г5я73+Г6я73  
Я90

*Рецензенты:*

**Т.В. Щука**, к.х.н., доцент кафедры Химии и МПХ

**Ю.Л. Малаештрян**, к.х.н., доцент кафедры фармакологии и фармацевтической химии медицинского факультета (ПГУ им. Т.Г. Шевченко)

**Е.А. Яхова, И.И. Магурян**

Я90 Физколлоидная химия. Часть I : Учебно-методическое пособие для фармацевтов и студентов педагогических направлений [Электронный ресурс] / Яхова Е.А., Магурян И.И. ; ГОУ "Приднестровский государственный университет" ; Естественно-географический факультет. – Тирас-поль : Изд-во Приднестр. ун-та, 2024 – 138 с.

Минимальные системные требования:

CPU (Intel/AMD) 1,5ГГц/ОЗУ 2ГГб/HDD 450Мб/1024\*768/  
Windows 7 и старше/Internet Explorer 11/Adobe Acrobat Reader 6 и старше

*Учебно-методическое пособие содержит теоретический материал по основным темам дисциплины, примеры решения типовых задач, задачи для самостоятельного решения, описание и методики лабораторных работ, а также список контрольных вопросов по каждой теме. Предназначено для обучающихся по специальности 3.33.05.01 «Фармация», а также по направлению 44.03.01. "Педагогическое образование" с профилем "Химия" и по направлению 44.03.05. "Педагогическое образование с дополнительным профилем" с профилем "Химия с дополнительным профилем Биология"*

УДК 541.1(075.8)  
ББК Г5я73+Г6я73

Рекомендовано Научно-методическим советом ПГУ им. Т.Г. Шевченко

© ПГУ им. Т.Г. Шевченко, 2024  
© Яхова Е.А., Магурян И. И. составление 2024

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	6
<b>Глава 1 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА</b>	7
1.1 Основные понятия и определения. ....	7
1.2 Первое начало термодинамики.....	11
1.3 Теплота изобарных и изохорных процессов. ....	13
1.4 Термохимия.....	14
1.5 Второе начало термодинамики.....	18
1.6 Энтропия. Второй закон термодинамики .....	19
1.7 Термодинамические потенциалы.....	22
1.8 Смысл II закона термодинамики.....	24
1.9 Факторы, способствующие самопроизвольному протеканию реакции.....	26
1.10 Химический потенциал.....	27
Примеры решения типовых задач.....	28
Задачи для самостоятельного решения.....	35
<i>Лабораторная работа № 1. Определение             теплоты нейтрализации сильной кислоты.....</i>	36
<i>Лабораторная работа № 2. Определение теплоты             нейтрализации и теплоты диссоциации слабой             кислоты сильным основанием.....</i>	40
<i>Лабораторная работа № 3. Определение             теплоты гидратации соли.....</i>	41
Контрольные вопросы.....	43
<b>Глава 2 КИНЕТИКА, КАТАЛИЗ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ</b>	46
2.1 Кинетика. Скорость химической реакции .....	46
2.2 Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.....	48
2.3 Влияние температуры на скорость реакции.....	51
2.4 Катализ. Влияние катализатора на скорость реакции.....	54
2.5 Автокатализ.....	57
2.6 Химическое равновесие.....	57

2.7	Влияние температуры на константу равновесия. Уравнения изобары и изохоры.....	59
2.8	Смещение равновесия. Принцип Ле Шателье – Брауна.....	61
2.9	Сложные реакции.....	62
2.10	Цепные реакции.....	66
2.11	Фотохимические реакции.....	69
	Примеры решения типовых задач.....	72
	Задачи для самостоятельного решения.....	77
	<i>Лабораторная работа № 4. Зависимость скорости химической реакции от температуры...</i>	79
	<i>Лабораторная работа № 5. Влияние температуры на смещение химического равновесия .....</i>	82
	Контрольные вопросы .....	83
<b>Глава 3</b>	<b>ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ. РАСТВОРЫ</b>	85
3.1	Правило фаз Гиббса.....	85
3.2	Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.....	87
3.3	Фазовые равновесия в двухкомпонентных конденсированных системах.....	91
3.4	Метод термического анализа.....	95
3.5	Общая характеристика растворов.....	97
3.6	Растворимость газов в жидкостях.....	99
3.7	Взаимная растворимость жидкостей .....	101
3.8	Растворимость твердых веществ в жидкостях.....	102
3.9	Неограниченно смешивающиеся летучие жидкости. Равновесие жидкость–пар.....	103
3.10	Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Экстракция...	109
3.11	Коллигативные свойства разбавленных растворов нелетучих веществ (неэлектролитов).....	110
3.11.1	Понижение давления пара над раствором. I закон Рауля.....	111
3.11.2	Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов. II и III законы Рауля.....	112
3.11.3	Осмотическое давление разбавленных растворов. Закон Вант-Гоффа.....	114

3.12	Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов.....	116
3.13	Осмолярность раствора.....	117
	Примеры решения типовых задач.....	118
	Задачи для самостоятельного решения.....	124
	<i>Лабораторная работа № 6. Диаграмма плавкости лекарственных смесей</i> .....	126
	<i>Лабораторная работа № 7. Экстракция</i> .....	128
	<i>Лабораторная работа № 8. Определение коэффициента распределения</i> .....	131
	<i>Лабораторная работа № 9. Определение кажущейся степени диссоциации сильных электролитов и степени диссоциации слабых электролитов.</i> .....	132
	Контрольные вопросы .....	135
	<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	138

## ВВЕДЕНИЕ

Данное учебно-методическое пособие рекомендуется для студентов I курса дневного отделения медицинского факультета по специальности 3.33.05.01 «Фармация», а также для студентов II курса естественно-географического факультета по направлению 44.03.01. "Педагогическое образование" с профилем "Химия" и по направлению 44.03.05. "Педагогическое образование с дополнительным профилем" с профилем "Химия с дополнительным профилем Биология"

Учебно-методическое пособие включает теоретический материал (в объеме лекционного курса) по следующим темам дисциплины «Физическая и коллоидная химии»: Химическая термодинамика; Кинетика и катализ; Химическое равновесие; Фазовое равновесие; Учение о растворах. По каждой теме приведены примеры решения типовых задач и включены задачи для самостоятельного решения. Также содержится ряд лабораторных работ, составленных с учетом необходимости самостоятельной работы студентов. Кроме того, для облегчения усвоения изучаемого материала и заострения внимания на отдельных важных и трудных проблемах студентам предлагается список вопросов по каждой теме.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

*Химической термодинамикой* называется раздел физической химии, изучающий закономерности превращения энергии при протекании химических процессов и определяющий возможность протекания тех или иных химических реакций.

### 1.1 Основные понятия и определения

*Термодинамическая система* – это часть пространства с материальным содержимым, ограниченная реальной или воображаемой оболочкой от окружающей среды и состоящей из большого количества частиц.

В качестве *термодинамической системы* в химии рассматривают компоненты химической реакции (реагирующие вещества и продукты реакции). Все остальное относят к внешней окружающей среде.

Система может обмениваться с окружающей средой веществом и энергией (в форме теплоты или работы). В зависимости от характера взаимодействия системы с окружающей средой различают три вида систем:

1) *Изолированные системы*, которые ничем не обмениваются с окружающей средой, ни веществом, ни энергией.

2) *Закрытые системы*, которые не обмениваются с окружающей средой веществом, но обмениваются энергией.

3) *Открытые системы*, которые обмениваются с окружающей средой и веществом и энергией.

Живые организмы являются открытыми системами. Постоянный обмен между живым организмом (открытой системой) и окружающей средой составляет материальную сущность жизнедеятельности - метаболизм.

Закрытые и открытые системы также называют **неизолированными**.

Отдельно выделяют **адиабатную систему**. Это – система, которая не обменивается теплотой с окружающей средой.

Состояние термодинамической системы характеризуется **термодинамическими параметрами**: интенсивными и экстенсивными.

**Интенсивные** термодинамические параметры не зависят от массы системы и не подчиняются закону аддитивности. Пример: давление  $P$ , температура  $T$  и др.

**Экстенсивные** термодинамические параметры зависят от массы системы и подчиняются закону аддитивности. Пример: объем  $V$ , внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$  и др.

Совокупность термодинамических параметров определяет **состояние системы**. Математическое выражение, показывающее взаимозависимость основных параметров данной системы, называется **уравнением состояния**. Примером может служить **уравнение состояния идеального газа**:

$$PV_m = RT \quad \text{или} \quad PV = nRT \quad (1.1)$$

где  $P$  – давление газа;  $V$  – объем газа;  $V_m$  – молярный объем;  $n$  – число молей идеального газа;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ .

Различают следующие **состояния** термодинамических систем:

- **равновесное состояние**, когда все термодинамические параметры системы постоянны и в ней нет потоков вещества или энергии.

- **неравновесное (неустойчивое, лабильное) состояние**, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы;

- *стационарное*, все термодинамические параметры системы постоянны во времени, но в системе имеются потоки энергии и (или) вещества.

Часто вещества (системы) рассматривают при *стандартных условиях*:

$$P=1 \text{ бар (100 кПа)} \quad \text{и} \quad T=25^\circ \text{ (298 К)}$$

Биохимические реакции протекают в живом организме с участием ионов  $\text{H}^+$ . Так как физиологическое значение рН близко к 7, то применительно к биологическим системам стандартное состояние включает также:

$$[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ моль/л, и соответственно рН} = 7.$$

Любая система обладает определенным запасом энергии, которую называют *внутренней энергией системы*  $U$ . Она складывается из энергии движения и взаимодействия всех частиц, входящих внутрь системы: молекул, атомов, ионов...

Внутренняя энергия  $U$  – является функцией состояния системы. Поэтому, изменение внутренней энергии не зависит от пути процесса, т. е. от способа перехода системы из одного состояния в другое, оно равно:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1.2)$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. Следовательно, при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ )  $\Delta U = 0$ . Внутренняя энергия реальных газов, жидких и твердых веществ зависит не только от температуры, но от давления ( $P$ ), состава системы.

*Всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров называется термодинамическим процессом.*

При любом процессе какие-то *термодинамические* параметры системы остаются неизменными, поэтому различают следующие процессы:

- *Изохорные процессы*, протекающие при постоянном объеме ( $V=const$ );

- *Изобарные процессы*, протекающие при постоянном давлении, ( $P=const$ );

- *Изотермические процессы*, протекающие при постоянной температуре ( $T=const$ );

- *Изохорно-изотермические процессы*, протекающие при  $V, T=const$ ;

- *Изобарно-изотермические процессы*, протекающие при  $P, T=const$ ;

- *Адиабатические процессы* (без теплообмена с окружающей средой).

В зависимости от условий и способа проведения процессы могут протекать *термодинамически обратимо* и *термодинамически необратимо*.

***Термодинамически необратимые*** процессы, протекают только в одном направлении. После их протекания система не может вернуться в исходное состояние без затраты энергии окружающей среды. Все процессы, протекающие в природе, по существу являются термодинамически необратимыми.

***Термодинамически обратимыми*** называют процессы, которые можно провести как в прямом так и в обратном направлениях через одни и те же стадии, без каких-либо изменений в окружающей среде. Иначе говоря, это процессы, после протекания которых система может вернуться в исходное состояние без затраты энергии окружающей среды.

Процессы, приближающиеся к термодинамически обратимым, должны протекать *бесконечно медленно, через огромное число стадий, бесконечно близких к равновесным*. Поэтому часто обратимые процессы называют еще *равновесными (квазистатическими)*.

В частности, к термодинамически обратимым процессам можно отнести фазовые процессы, протекающие при температуре фазового перехода.

Необходимо отметить, что максимальная работа, совершается при протекании термодинамически обратимого процесса.

## 1.2 Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики является одним из частных случаев закона сохранения и превращения энергии и служит основой всех тепловых и энергетических расчетов.

Первое начало термодинамики применительно к изолированным и неизолированным системам:

1) *Изолированная система* ничем не обменивается с окружающей средой, ни веществом, ни энергией. Поэтому ее внутренняя энергия не меняется:

$$U = \text{const} \quad \text{или} \quad \Delta U = 0$$

Таким образом, формулировка первого закона термодинамики для *изолированных систем*: ***внутренняя энергия изолированной системы постоянна.***

2) *Неизолированная система* (закрытая или открытая) обменивается энергией с окружающей средой в форме теплоты или работы. Поэтому  $U$  неизолированной системы может изменяться либо за счет теплообмена с окружающей средой, либо за счет совершения работы системой или над системой:

$$\Delta U = Q - A \quad \text{или} \quad Q = \Delta U + A \quad (1.3)$$

где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии системы;

$Q$  – теплота, поглощаемая (+) или выделяемая (-) системой;

$A$  – работа, совершаемая системой (+) или над системой (-).

Необходимо отметить, что теплота  $Q$  и работа  $A$  – не являются функциями состояния системы, они зависят от пути процесса.

Наиболее распространенная формулировка первого закона термодинамики для *неизолированных* систем:

**Теплота, поглощенная системой ( $Q$ ), расходуется ею на изменение внутренней своей энергии ( $\Delta U$ ) и на совершение работы ( $A$ ).**

Полная работа системы  $A$  равна сумме:

$$A = A_{\text{расш.}} + A_{\text{пол.}} \quad (1.4)$$

где  $A_{\text{расш.}}$  – работа расширения, совершаемая против внешних сил давления;  $A_{\text{пол.}}$  – полезная работа, совершаемая против сил трения, сил тяжести, электрических сил, магнитных сил и т.д.

При протекании химической реакции совершается, как правило, только работа расширения, которая равна:

$$A_{\text{расш.}} = p\Delta V \quad (1.5)$$

Поэтому 1-й закон можно записать:

$$Q = \Delta U + p\Delta V \quad (1.6)$$

Работа расширения при протекании химической реакции между идеальными газами (при  $P$  и  $T = \text{const}$ ) может быть также рассчитана по формуле:

$$A_{\text{расш.}} = RT\Delta n \quad (1.7)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $\Delta n$  – изменение числа молей *газообразных* веществ в результате протекания химической реакции.

При протекании процессов нагревания и охлаждения в изобарных условиях (при  $P = const$ ) работа расширения может быть рассчитана:

$$A_{\text{расш.}} = nR\Delta T \quad (1.8)$$

Для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями I закон термодинамики записывается:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad \text{или} \quad \delta Q = dU + p dV \quad (1.9)$$

где  $dU$  – полный дифференциал внутренней энергии системы,  $\delta Q$  – бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота),  $\delta A$  – бесконечно малое количество работы (элементарная работа).

Символ « $\delta$ » означает «бесконечно малое количество чего-либо». Теплота  $Q$  и работа  $A$  – не функции состояния, они зависят от выбранного пути. Поэтому пишется  $\delta Q$  и  $\delta A$  – *неполный*, или *неточный* дифференциал.

### 1.3 Теплота изобарных и изохорных процессов

Химическая реакция может протекать в закрытом сосуде (при  $V=const$ ) и в открытом сосуде (при  $p=const$ ).

1. В случае *изохорных процессов* при  $V=const$  (процессы, протекающие в закрытом сосуде), объем системы не меняется ( $\Delta V=0$ ). Поэтому работа расширения не совершается ( $p\Delta V=0$ ) и в соответствии с I законом термодинамики ( $Q = \Delta U + p\Delta V$ ) теплота изохорного процесса  $Q_V$  равна:

$$Q_V = \Delta U \quad (1.10)$$

2. В случае *изобарных процессов* при  $p=const$ , (процессы в открытом сосуде):

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (1.11)$$

где  $Q_p$  – теплота процесса при постоянном давлении.

При  $P = const$  было введено понятие *энтальпии* ( $H$ ). *Энтальпия* представляет собой все энергосодержание системы. Кроме внутренней энергии она включает и потенциальную возможность совершения работы расширения:

$$H = U + pV \quad (1.12)$$

Также как и внутренняя энергия, *энтальпия* является функцией состояния системы, а значит, не зависит от пути процесса.

Таким образом, из уравнения (1.11) следует, что теплота изобарных процессов равна:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.13)$$

Таким образом, теплота изобарного и изохорного процессов равна:

$$Q_V = \Delta U \quad \text{и} \quad Q_p = \Delta H$$

Для бесконечно малого количества теплоты в изохорном и изобарном процессах можно написать:

$$\delta Q_V = dU \quad \text{и} \quad \delta Q_p = dH$$

## 1.4 Термохимия

Термохимия – это раздел химической термодинамики, изучающий *тепловые эффекты* химических реакций.

*Тепловым эффектом* химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется при необратимом протекании химической реакции при  $p=const$  или при  $V=const$ , когда единственной работой является работа расширения.

При  $p=const$  тепловой эффект реакции обозначается:  $\Delta H$

При  $V=const$  тепловой эффект реакции обозначается:  $\Delta U$

Абсолютное большинство реакций, протекающих в природе и биологических системах, происходит при постоянном давлении ( $p = const$ ), поэтому в термохимии обычно пользуются изобарными тепловыми эффектами, которые обозначают символом  $\Delta H$ .

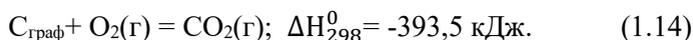
$\Delta H > 0$  – реакция эндотермическая (протекает с поглощением тепла);

$\Delta H < 0$  – реакция экзотермическая (протекает с выделением тепла).

Тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях записывается  $\Delta H_{298}^0$ .

При написании *термохимических* уравнений реакций указывают тепловой эффект реакции и агрегатное состояние реагентов.

Термодинамическая форма записи *термохимического* уравнения:



Термохимическая форма записи *термохимического* уравнения:



Тепловой эффект химической реакции относится к тому количеству молей вещества, которое указано в уравнении реакции.

Термохимические расчеты основаны на законах термохимии.

**Закон Гесса:** *тепловой эффект химической реакции зависит от начального и конечного состояния веществ и не зависит от пути перехода.*

**Основные следствия закона Гесса:**

1. *Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой энтальпий образования (теплот образования)*

продуктов реакции и суммой энтальпий образования (теплот образования) исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\Delta H = \Sigma(n \cdot \Delta H_{\text{обр.}})_{\text{прод.}} - \Sigma(n \cdot \Delta H_{\text{обр.}})_{\text{исх.}} \quad (1.16)$$

Энтальпией образования (теплотой образования) вещества  $\Delta H_{298}^0$  обр. называют тепловой эффект реакции образования 1 моль данного сложного вещества из простых веществ. Энтальпии образования простых веществ, при стандартных условиях, принимаются равными нулю.

Например, для реакции  $aA + bB \rightarrow dD + cC$  тепловой эффект реакции рассчитывается:

$$\Delta H = (d\Delta H_{\text{обр.}}(D) + c\Delta H_{\text{обр.}}(C)) - (a\Delta H_{\text{обр.}}(A) + b\Delta H_{\text{обр.}}(B)).$$

2. Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой энтальпий сгорания (теплот сгорания) исходных веществ и суммой энтальпий сгорания (теплот сгорания) продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H = \Sigma(n \cdot \Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{исх.}} - \Sigma(n \cdot \Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{прод.}} \quad (1.17)$$

Энтальпией сгорания (теплотой сгорания) вещества  $\Delta H_{298}^0$  сгор. называют тепловой эффект реакции окисления 1 моль данного вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов (в которых элемент находится в наибольшей устойчивой степени окисления) при стандартных условиях. Энтальпии сгорания высших оксидов, при стандартных условиях, принимаются равными нулю.

Например, для реакции  $aA + bB \rightarrow dD$  тепловой эффект реакции рассчитывается:

$$\Delta H = (a\Delta H_{\text{сгор.}}(A) + b\Delta H_{\text{сгор.}}(B)) - d\Delta H_{\text{сгор.}}(D);$$

Энтальпии образования ( $\Delta H_{298}^0 \text{обр.}$ ) и энтальпии сгорания ( $\Delta H_{298}^0 \text{сгор.}$ ) веществ при стандартных условиях ( $P=1 \text{ Бар}$  ( $100 \text{ кПа}$ ),  $T=298 \text{ К}$ ) приводятся в термодимических таблицах.

**Зависимость теплового эффекта от температуры** выражается уравнением Кирхгофа. Для реакций с участием идеальных газов, уравнение Кирхгофа имеет вид:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p(T-298) \quad (1.18)$$

где  $\Delta C_p$  – разность между суммой молярных теплоемкостей (при  $p=\text{const}$ ) продуктов реакции и суммой молярных теплоемкостей исходных веществ, с учетом их стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta C_p = \Sigma(n \cdot \overline{c_p})_{\text{прод.}} - \Sigma(n \cdot \overline{c_p})_{\text{исх.}} \quad (1.19)$$

где  $\overline{c_p}$  – молярные теплоемкости идеальных газов при  $p=\text{const}$ ;  $n$  – количество молей вещества.

*Молярной теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1 градус.*

Молярные теплоемкости идеальных газов при  $p=\text{const}$  и при  $V=\text{const}$  соответственно равны:

для одноатомного газа  $\overline{c_V} = \frac{3}{2}R$  и  $\overline{c_p} = \frac{5}{2}R$ ,

для двухатомного газа  $\overline{c_V} = \frac{5}{2}R$  и  $\overline{c_p} = \frac{7}{2}R$

Разность молярных теплоемкостей  $\overline{c_p}$  и  $\overline{c_V}$  равна:

$$\overline{c_p} - \overline{c_V} = R \quad (1.20)$$

где  $n$  – число молей вещества;  $R$  – универсальная газовая постоянная; чертой отмечена величина, относящаяся к 1 молью.

Отсюда следует физический смысл  $R$ :  **$R$  представляет собой работу расширения 1 моль идеального газа при нагревании его на один градус.**

Теплоемкости реальных газов, жидких и твердых веществ зависят от температуры. Поэтому уравнение Кирхгофа в общем случае записывается:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (1.21)$$

## 1.5 Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики позволяет определить возможность, направление и пределы протекания самопроизвольных процессов.

*Самопроизвольные процессы* – это процессы, которые протекают сами по себе, без затраты энергии окружающей среды.

Существует несколько формулировок II закона. Все они равноценны и могут быть выведены одна из другой. Одна из формулировок, **постулат Р. Клаузиуса** гласит: *Невозможен самопроизвольный переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.* Т.е. теплота самопроизвольно передается всегда от *более нагретого* тела к *менее нагретому*.

Допустим в изолированной системе находятся горячее и холодное тело. В системе будет протекать самопроизвольный процесс охлаждения горячего тела до температуры холодного. Та энергия, которую горячее тело передает холодному будет **свободной энергией**. Остыв до температуры холодного тела, горячее тело больше энергию не сможет отдать. Оставшаяся энергия будет **связанной**.

Таким образом, в рамках II начала термодинамики, энерго-содержание системы представляют в виде суммы свободной энергии и связанной энергии:

$$E_{с-мы} = E_{своб.} + E_{связ.} \quad (1.22)$$

где  $E_{своб.}$  – свободная энергия *системы*;  $E_{связ.}$  – связанная энергия *системы*.

Чем больше разность температур между горячим телом и холодным, тем больше будет свободной энергии и меньше связанной.

В процессе передачи энергии температура горячего тела уменьшается, а температура холодного тела увеличивается. При этом разность температур между горячим телом и холодным уменьшается, а значит, уменьшается свободная энергия и увеличивается связанная энергия системы.

Таким образом, при протекании самопроизвольного процесса в изолированной системе свободная энергия системы уменьшается, а связанная энергия системы увеличивается.

### 1.6 Энтропия. Второй закон термодинамики

Для учета недоступной связанной энергии Клаузиус в 1865 году ввел понятие энтропии  $S$ :

$$E_{\text{связ.}} = S \cdot T \quad (1.23)$$

*Энтропия – мера необратимости процесса, т.е. мера перехода энергии в такую форму, из которой она не может самопроизвольно переходить в другие виды энергии.*

Поскольку при протекании самопроизвольного процесса в изолированной системе связанная энергия увеличивается, значит, увеличивается и энтропия ( $\Delta S > 0$ ).

**Второй закон термодинамики** гласит: *«В изолированной системе при протекании самопроизвольного процесса энтропия системы увеличивается, и процесс идет самопроизвольно до тех пор, пока энтропия не достигнет максимального значения для данных условий».*

Математическая запись II закона для изолированной системы:

$$\Delta S \geq 0 \quad (1.24)$$

где знак «>» относится к термодинамически необратимым процессам, а знак «=» – к термодинамически обратимым.

Таким образом,  $\Delta S$  служит критерием самопроизвольности протекания процесса в изолированной системе. Реакция протекает самопроизвольно, если  $\Delta S > 0$ . Признаком завершенности процесса и установления термодинамического равновесия в изолированной системе является условие:  $\Delta S = 0$ .

**Физический смысл энтропии** хорошо демонстрирует статистический подход к ее интерпретации, предложенный в 1877г. Больцманом. Он показал, что энтропия системы есть функция термодинамической вероятности системы:

$$S = k \cdot \ln W \quad (1.25)$$

где  $k$  – константа Больцмана,  $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;

$W$  – Термодинамическая вероятность (число микросостояний, с помощью которых можно реализовать данное макросостояние системы).

Термодинамическая вероятность увеличивается с ростом неупорядоченности (или неопределенности) расположения частиц в системе.

Для идеального кристалла:

если  $T = 0K$ , то  $W = 1$  (максимальный порядок),

атомы находятся строго в узлах кристаллической решетки без движения.

Следовательно энтропия равна:

$$S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln 1 = 0; \quad S = 0.$$

**Постулат Планка** (лежит в основе третьего начала термодинамики):

*При температуре абсолютного нуля ( $T=0K$ ) энтропия идеального кристаллического вещества равна нулю.*

С увеличением температуры увеличивается беспорядок в расположении частиц системы, а значит увеличивается термодинамическая вероятность. а следовательно увеличивается и энтропия:

если  $T > 0K$ , то  $W > 1$ , следовательно  $S > 0$ .

Таким образом, энтропия является мерой беспорядка. С увеличением неупорядоченности в расположении частиц системы энтропия увеличивается. Поэтому энтропия увеличивается при повышении температуры, расширении, фазовых переходах из кристаллического в жидкое и газообразное состояния, при смешивании газов и т. д.

Энтропия реальных неизолированных систем может изменяться за счёт теплообмена с окружающей средой. Так если система получает какое-то количество теплоты  $Q$  при  $T = \text{const}$ , то эта теплота идет на увеличение беспорядочного хаотического движения частиц, т.е. на увеличение энтропии:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (1.26)$$

где знак « $\geq$ » относится к термодинамически необратимым процессам, а знак « $=$ » — к термодинамически обратимым.

Уравнение (1.21) является математическим выражением второго закона термодинамики для реальных неизолированных систем.

Фазовые процессы, протекающие при температуре фазового перехода являются изотермическими ( $T = \text{const}$ ) термодинамически обратимыми процессами. Поэтому при фазовом переходе:

$$\Delta S = \frac{n \cdot \Delta \bar{H}_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} \quad (1.27)$$

где  $\Delta \bar{H}_{\text{ф.п.}}$  – молярная теплота фазового перехода (при  $P, T = \text{const}$ );  $T_{\text{ф.п.}}$  – температура фазового перехода;  $n$  – количество молей вещества.

Значение  $\Delta S$  для химической реакции при стандартных условиях рассчитывается:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum(n \cdot S_{298}^0)_{\text{прод.}} - \sum(n \cdot S_{298}^0)_{\text{исх.}} \quad (1.28)$$

При практических расчетах пользуются абсолютными значениями энтропии в стандартном состоянии  $S_{298}^0$ , вычисленными на основании постулата Планка и сведенными в таблицы. Размерность энтропии (S) – Дж/моль·К.

### 1.7 Термодинамические потенциалы

Для реальных неизолированных систем первый закон ( $Q = \Delta U + A$ ) и второй закон ( $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$ , при  $T = const$ ) термодинамики можно объединить в *основном уравнении термодинамики*:

$$T\Delta S \geq \Delta U + A. \quad (1.29)$$

где знак «>» относится к термодинамически необратимым процессам, а знак «=» — к термодинамически обратимым.

Учитывая, что  $A = p\Delta V + A_{\text{пол.}}$  уравнение (1.29) записывается:

$$T\Delta S \geq \Delta U + p\Delta V + A_{\text{пол.}} \quad (1.30)$$

Из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики можно выразить полезную работу:

$$A_{\text{пол.}} \leq T\Delta S - \Delta U - p\Delta V \quad (1.31)$$

где знак «>» относится к термодинамически необратимым процессам, а знак «=» — к термодинамически обратимым.

Уравнения (1.31) можно записать:

$$A_{\text{пол.}} \leq -(\Delta U + p\Delta V - T\Delta S)$$

Учитывая уравнение (1.12), при  $p, T = const$  справедливо равенство:

$$\Delta U + p\Delta V = \Delta H \quad (1.32)$$

$$A_{\text{пол.}} \leq -(\Delta H - T\Delta S) \quad (1.33)$$

В 1875 г. Д. Гиббсом была введена функция состояния системы, называемая свободной энергией Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалом, которая обозначается  $G$ :

$$G = H - TS \quad (1.34)$$

При  $p, T = const$ : 
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.35)$$

Тогда: 
$$A_{\text{пол.}} \leq -\Delta G \quad (1.36)$$

где знак «>» относится к термодинамически необратимым процессам, а знак «=» — к термодинамически обратимым.

Значит, полезная работа, совершается системой, за счет убыли свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала).

Можно показать, что при  $V, T = const$  полезная работа, совершается системой, за счет убыли свободной энергии Гельмгольца ( $F$ ):

$$A_{\text{пол.}} \leq -\Delta F. \quad (1.37)$$

где  $F$  – свободная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал), которая равна:  $F = U - TS$

Таким образом, свободная энергия — это та часть энергии системы, которую она может отдать, превратить ее в работу.

В изобарно-изотермических процессах (при  $P, T = const$ ) свободная энергия выступает в форме энергии Гиббса  $G$  (изобарно-изотермический потенциал), в изохорно-изотермических процессах

(при  $V, T = \text{const}$ ) – в форме энергии Гельмгольца  $F$  (изохоро-изотермический потенциал).

Процессы, протекающие в природе и биологических системах, чаще всего совершаются при постоянных температуре и давлении. Поэтому обычно пользуются свободной энергией Гиббса ( $G$ ).

При протекании самопроизвольных процессов свободная энергия уменьшается. Поэтому,  $\Delta G$  (и  $\Delta F$ ) служит критерием самопроизвольности протекания процессов в реальных неизолированных системах. Если  $\Delta G < 0$  (или  $\Delta F < 0$ ), то процесс может идти самопроизвольно, с превращением свободной энергии в полезную работу. Если  $\Delta G > 0$  (или  $\Delta F > 0$ ), то процесс может идти, только при использовании внешней работы. Если  $\Delta G = 0$  (или  $\Delta F = 0$ ), то система находится в равновесии.

### 1.8 Смысл II закона термодинамики

Из уравнения (1.35) следует, что полная теплота процесса ( $\Delta H$ ) связана со свободной энергией процесса ( $\Delta G$ ) соотношением:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (1.38)$$

где  $\Delta H$  – теплота процесса (полная энергия, переходящая от системы к окружающей среде);

$\Delta G$  – свободная энергия процесса, способная совершить работу;

$T\Delta S$  – связанная энергия процесса, не способная превращаться в работу. Она рассеивается в виде тепла.

Таким образом, **смысл II закона** заключается в следующем: **вся теплота не может полностью превращаться в работу**. Т.е. при протекании любого реального процесса превращения энергии, часть энергии всегда теряется в виде тепла, т.к. теплота в отличие от других видов энергии (электрической, механической, лучевой и т.п.), характеризуется неупорядоченным, хаотическим движением частиц.

Существуют следующие формулировки II закона:

**Принцип качественной неэквивалентности теплоты и работы У. Томсона:** Любая форма энергии (электрическая, механическая, лучевая и т.п.) может полностью быть преобразована в теплоту, а вот теплота преобразуется в иные формы энергии лишь частично.

**Формулировка Сади-Карно** (Оствальд дал подобную): Невозможен вечный двигатель II-го рода, т.е. невозможно создать двигатель полностью преобразующий теплоту в работу.

Коэффициент полезного действия (КПД), характеризующий эффективность работы тепловой машины всегда меньше 100%. Он равен отношению работы ( $A$ ), совершенной тепловой машиной, к количеству теплоты ( $Q$ ), полученной от нагревателя:

$$\text{КПД} = \frac{A}{Q} (100\%) \quad (1.39)$$

Живой организм совершает работу, затрачивая свою внутреннюю энергию. КПД, характеризующий эффективность затрат внутренней энергии системы равен отношению количества совершенной работы к количеству затраченной на нее внутренней энергии:

$$\text{КПД} = \frac{A}{\Delta U} (100\%) \quad (1.40)$$

Внутренняя энергия живого организма восполняется за счет энергии, выделяемой при окислении питательных веществ. В расчетах можно считать, что  $\Delta U = \Delta H$ , так как для живого организма  $\Delta V \approx 0$ .

Энергетическая ценность (калорийность) пищевых продуктов определяется с помощью методов термохимии. Калорийность пищевых продуктов трех основных классов в среднем составляет: углеводов – 19,8 кДж/г, белков – 16,8 кДж/г, жиров – 37,8 кДж/г.

## 1.9 Факторы, способствующие самопроизвольному протеканию реакции

Уравнение (1.38) можно записать:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.41)$$

Таким образом, изменение свободной энергии определяется одновременным действием двух факторов – *энтальпийного*  $\Delta H$ , отражающего стремление системы к минимуму тепловой энергии, и *энтропийного*  $\Delta S$ , отражающего стремление системы к максимальной неупорядоченности.

Основываясь на уравнении (15), можно оценить вклад энтальпийного ( $\Delta H$ ) и энтропийного ( $\Delta S$ ) факторов в величину  $\Delta G$  и определить условия самопроизвольного протекания химических процессов, основываясь на знаке величин  $\Delta H$  и  $\Delta S$ .

### 1. Экзотермические реакции: $\Delta H < 0$ .

а) Если  $\Delta S > 0$ , то  $\Delta G$  всегда отрицательно. Следовательно, экзотермические реакции, сопровождающиеся увеличением энтропии, всегда (при любой температуре) протекают самопроизвольно.

б) Если  $\Delta S < 0$ , то реакция будет идти самопроизвольно, если  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  (т.е. при низких температурах).

### 2. Эндотермические реакции; $\Delta H > 0$ .

а) Если  $\Delta S > 0$ , то процесс будет самопроизвольным, если  $|\Delta H| < |T\Delta S|$  (т.е. при высоких температурах).

б) Если  $\Delta S < 0$ , то  $\Delta G$  всегда положительно ( $\Delta G > 0$ ). Следовательно, самопроизвольное протекание эндотермических реакций, сопровождающихся уменьшением энтропии, невозможно.

Значение  $\Delta G$  для химической реакции при стандартных условиях рассчитывается:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum (n \cdot \Delta G_{298}^0)_{\text{прод.}} - \sum (n \cdot \Delta G_{298}^0)_{\text{исх.}} \quad (1.42)$$

При практических расчетах пользуются свободными энергиями образования веществ  $\Delta G_{298}^0$ , которые были найдены при стандартных условиях и сведены в таблицу.

При  $T \neq 298\text{K}$  значение  $\Delta G_T^0$  можно рассчитать по уравнению (1.41), зная  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  реакции:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (1.43)$$

Величина стандартного изменения изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_{298}^0$  в ходе любой химической реакции есть мера химического сродства исходных веществ.

В биохимии процессы для которых  $\Delta G < 0$  называются экзергоническими, а процессы для которых  $\Delta G > 0$  называются эндергоническими.

### 1.10 Химический потенциал

Если в системе изменяется состав и количество молей компонентов, что имеет место при химических реакциях, то это неизбежно должно сказаться на запасе энергии системы.

Поэтому энергия Гиббса системы зависит также от количества ее компонентов  $n_i$ :

$$G = f(P, T, n_1, \dots, n_i) \quad (1.44)$$

*Изменение свободной энергии системы при добавлении в нее 1 моля  $i$ -го вещества при постоянстве остальных параметров системы называется химическим потенциалом.*

По существу химический потенциал представляет собой свободную энергию 1 моль вещества:

$$\mu_i = \bar{G}_i \quad \text{при } P, T = \text{const} \quad (1.45)$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го вещества,  $\bar{G}_i$  – свободная энергия 1 моль  $i$ -го вещества.

Т.е. химический потенциал – представляет собой элементарную работу термодинамически обратимого процесса, затрачиваемого на бесконечно малое изменение состава системы.

Свободная энергия Гиббса 1моля идеального газа при температуре Т зависит от его давления:

$$\bar{G}_T^p = \bar{G}_T^0 + RT \ln P \quad (1.46)$$

где  $\bar{G}_T^0$  – стандартная свободная энергия Гиббса одного моля газа при  $P=1$ бар и температуре  $T$ .

Значит для химического потенциала  $i$ -го вещества можно записать:

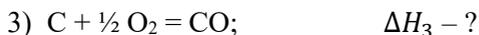
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P \quad (1.47)$$

где  $\mu_i^0$  – стандартный химический потенциал при  $P=1$ бар.

В многофазной системе самопроизвольный переход данного компонента возможен из фазы, где его химический потенциал больше, в фазу, где он меньше, до выравнивания их значений во всех фазах системы.

### Примеры решения типовых задач

**Задача 1:** Определить тепловой эффект реакции  $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$  на основе экспериментальных данных при  $0^\circ C$  и давлении 1 атм.



*Решение:* Согласно закона Гесса, уравнение (3) можно получить, если из уравнения (1) вычесть уравнение (2):



Тогда:  $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -405,8 \text{ кДж} - (-284,5 \text{ кДж}) = -121,3 \text{ кДж}$ .

**Задача 2.** Рассчитать тепловой эффект реакции



при стандартных условиях.

*Решение:* Из справочника выписываем энтальпии образования веществ:

Вещество	$NH_3$	$HCl$	$NH_4Cl$
$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	- 46,15	- 92,3	-315

Согласно 1-го следствия из закона Гесса тепловой эффект реакции



при стандартных условиях рассчитывается:

$$\Delta H^0_{298}(\text{реакции}) = (\Delta H^0_{298}(HCl) + \Delta H^0_{298}(NH_3)) - \Delta H^0_{298}(NH_4Cl)$$

$$\Delta H^0_{298}(\text{реак.}) = (-46,15 + (-92,3)) - (-315) = 176,55 \text{ кДж/моль}$$

Тепловой эффект положителен ( $\Delta H^0_{298}(\text{реак.}) > 0$ ), т.е. реакция эндотермическая (протекает с поглощением теплоты), а, значит, чтобы разложить  $NH_4Cl$ , его нужно нагреть.

**Задача 3.** Какое количество теплоты выделится, если в реакции



участвует 30 г.  $H_2$  при стандартных условиях?

*Решение:* Из справочника выписываем энтальпии образования веществ:

Вещество	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль
$C_2H_5OH_{(ж)}$	-227,6
$H_2O_{(ж)}$	-285,84
CO	-110,5

1) Рассчитываем тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях, пользуясь следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_{298}^0(\text{реакции}) = (\Delta H_{298}^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O})) - 2\Delta H_{298}^0(\text{CO})$$

$$\Delta H_{298}^0 = (-227,6 + (-285,84) - 2(-110,5)) = -292,44 \text{ кДж/моль.}$$

Так как  $\Delta H_{298}^0 < 0$ , то это означает, что реакция протекает с выделением теплоты, т.е. является экзотермической.

2) Находим теплоту процесса Q, которая выделится, если в реакции участвует 30 г.  $\text{H}_2$  при стандартных условиях.

Тепловой эффект реакции  $\Delta H_{298}^0$  относится к 4 моль  $\text{H}_2$  (согласно уравнения реакции). В действительности в реакции участвует:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{30\text{г}}{2\text{г/моль}} = 15 \text{ моль } \text{H}_2.$$

Теплоту процесса Q, которая выделится, если в реакции участвует 15 моль  $\text{H}_2$ , находим по пропорции:

$$\begin{array}{l} \Delta H_{298}^0 = -292,44 \text{ кДж} \text{ ————— } 4 \text{ моль } \text{H}_2 \\ Q \cdot \text{кДж} \text{ ————— } 15 \text{ моль } \text{H}_2 \end{array}$$

Откуда 
$$Q = \frac{-292,44 \cdot 15}{4} = -1096,65 \text{ кДж}$$

**Задача 4.** Определить теплоту образования метана, если теплота его сгорания  $\Delta H_{\text{сгор.}}(\text{CH}_4) = -890,964 \text{ кДж/моль}$ , теплота сгорания водорода и углерода соответственно:

$$\begin{array}{l} \Delta H_{\text{сгор.}}(\text{H}_2) = -286,043 \text{ кДж/моль,} \\ \Delta H_{\text{сгор.}}(\text{C}_{\text{граф.}}) = 353,796 \text{ кДж/моль.} \end{array}$$

*Решение:* Теплотой образования называют тепловой эффект реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ. Поэтому теплота образования метана – это тепловой эффект реакции образования 1 моль метана из простых веществ:



Согласно 2-го следствия из закона Гесса:

$$\Delta H = \sum(n \cdot \Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{исх.}} - \sum(n \cdot \Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{прод.}}$$

$$\Delta H^0_{298}(\text{реак.}) = (\Delta H^0_{298 \text{ сгор}}(\text{C}_{\text{граф.}}) + 2\Delta H^0_{298 \text{ сгор}}(\text{H}_2)) - \Delta H^0_{298 \text{ сгор}}(\text{CH}_4)$$

$$\Delta H^0_{298}(\text{реак.}) = (-353,796 - 2 \cdot 286,043) - (-890,964) = -34,918 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, теплота образования метана равна:

$$\Delta H^0_{298}(\text{CH}_4) = -34,918 \text{ кДж.}$$

Т.е. при образовании 1 моль  $\text{CH}_4$  выделяется 34,918 кДж теплоты.

**Задача 5.** Тепловой эффект реакции неполного окисления углерода при постоянном объеме  $\Delta U = -109,2$  кДж при 25 °С. Вычислить тепловой эффект реакции  $\Delta H$  при той же температуре, но при постоянном давлении.

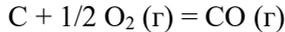
*Решение.* Связь между тепловыми эффектами химической реакции при  $p = \text{const}$  и  $V = \text{const}$  выражается уравнением:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

При стандартных условиях:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Предположим, что газообразные участники реакции



подчиняются законам идеального состояния. Тогда, согласно уравнению состояния идеального газа Менделеева – Клапейрона:

$$p\Delta V = \Delta nRT,$$

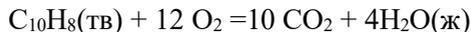
где  $\Delta n$  – изменение числа молей газообразных участников в результате протекания рассматриваемой реакции

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 1 - 0,5 = 0,5.$$

Таким образом, тепловой эффект реакции при постоянном давлении равен:

$$\Delta H = -109200 + 0,5 \cdot 8,314 \cdot 298 = -108000 \text{ Дж. } (-108,0 \text{ кДж})$$

**Задача 6.** На какое значение при  $T=298\text{K}$  отличается тепловой эффект сгорания нафталина при постоянном давлении от теплового эффекта при постоянном объеме согласно реакции:



*Решение:* При  $p=const$  тепловой эффект реакции обозначается  $\Delta H$ , а при  $V=const$  – обозначается  $\Delta U$ . Связь между тепловыми эффектами химической реакции при  $p=const$  и  $V=const$  выражается уравнением:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Работа расширения  $p\Delta V$  при протекании химической реакции также может рассчитываться по формуле  $\Delta nRT$ .

Поэтому 
$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT,$$

где  $\Delta n$  – число молей продуктов реакции в газообразном состоянии минус число молей исходных веществ в газообразном состоянии:

$$\Delta n = 10 - 12 = -2$$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT = -2 \cdot 8,315 \cdot 298 = -4956,7 \text{ Дж}$$

Таким образом, тепловой эффект сгорания нафталина при постоянном давлении отличается от теплового эффекта при постоянном объеме на величину, равную:  $\Delta H - \Delta U = -4,9567 \text{ кДж}$

**Задача 7.** При какой температуре (высокой или низкой) реакция



протекает самопроизвольно (в реальной неизолированной системе)?

*Решение:* Реакция протекает самопроизвольно (при  $p, T = const$ ), если  $\Delta G < 0$ .

При протекании данной реакции количество молей газа уменьшается:

$$\Delta n = 2 - (2+1) = -1$$

Значит, уменьшается объем ( $\Delta V < 0$ ), и следовательно:  $\Delta S < 0$ .

Записываем знаки  $\Delta H$  и  $\Delta S$  снизу под выражением:

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

$- \quad \underbrace{\quad - \quad}_{+}$

$$\Delta G < 0, \text{ если выполняется неравенство } |\Delta H| > |T\Delta S|$$

Таким образом, реакция будет идти самопроизвольно при низкой температуре (ниже равновесной).

**Задача 8.** Определите возможность протекания реакции



при температурах 298К и 400К. Рассчитайте температуру, при которой равновероятны оба направления реакции.

*Решение:* Из справочника выпишем энтальпии образования веществ, свободные энергии образования веществ и энтропии веществ:

<i>Вещество</i>	CO	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	- 110,5	0	-393,51
$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль	- 137,27	0	-394,38
$S^0_{298}$ , Дж/К·моль	197,4	205,03	213,6

1) Определяем возможность протекания реакции при T=298К:

$$\Delta G^0_{298}(\text{реакции}) = 2\Delta G^0_{298}(\text{CO}_2) - 2\Delta G^0_{298}(\text{CO})$$

$$\Delta G^0_{298}(\text{реакции}) = 2(-394,38) - 2(-137,27) = -514,22 \text{ кДж}$$

Так как  $\Delta G^0_{298} < 0$  (экзэргонический процесс), то это значит, что реакция протекает самопроизвольно при T=298К.

2) Определяем тепловой эффект реакции при стандартных условиях.

Тепловой эффект химической реакции рассчитываем по табличным данным, пользуясь следствием из закона Гесса.

$$\Delta H^0_{298}(\text{реакции}) = 2\Delta H^0_{298}(\text{CO}_2) - 2\Delta H^0_{298}(\text{CO})$$

$$\Delta H^0_{298}(\text{реакции}) = 2(-393,51) - 2(-110,5) = -566,02 \text{ кДж}$$

3) Находим изменение энтропии при стандартных условиях:

$$\Delta S^0_{298}(\text{реакции}) = 2S^0_{298}(\text{CO}_2) - (2S^0_{298}(\text{CO}) + S^0_{298}(\text{O}_2))$$

$$\Delta S^0_{298}(\text{реакции}) = 2 \cdot 213,6 - (2 \cdot 197,4 + 205,03) = -172,63 \text{ Дж/К}$$

4) Определяем возможность протекания реакции при T=400К.

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

Делаем допущение, что  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не зависят от температуры, поэтому:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

Подставляем температуру  $T=400\text{K}$ :

$$\Delta G_{400}^0 = \Delta H_{298}^0 - 400\Delta S_{298}^0$$

Учитывая:

$$\Delta H_{298}^0(\text{реакции}) = -566,02 \text{ кДж} \quad (-566020 \text{ Дж})$$

$$\Delta S_{298}^0(\text{реакции}) = -172,63 \text{ Дж/К}$$

Получаем:

$$\begin{aligned}\Delta G_{400}^0 &= -566020 - 400(-172,63) = \\ &= -496968 \text{ Дж} \quad (-496,968 \text{ кДж})\end{aligned}$$

Так как  $\Delta G_{400}^0 < 0$ , то реакция протекает самопроизвольно при  $T=400\text{K}$ .

5) Рассчитаем температуру, при которой равновероятны оба направления реакции.

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

Оба направления реакции будут равновероятны при  $\Delta G=0$ .  
Значит:

$$0 = \Delta H - T\Delta S$$

Отсюда

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Делаем допущение, что  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не зависят от температуры, поэтому:

$$T = \frac{\Delta H_{298}^0}{\Delta S_{298}^0}$$

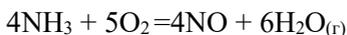
Подставляем в одинаковой размерности:

$$T = \frac{-566,02 \cdot 10^3 \text{ Дж}}{-172,63 \text{ Дж/К}} = 3278,8 \text{ К}$$

Таким образом, оба направления реакции равновероятны при температуре  $3278,8 \text{ К}$ .

## Задачи для самостоятельного решения

**Задача 1.** Определите тепловой эффект реакции



при стандартных условиях.

**Задача 2.** Какое количество теплоты выделится, если в реакции

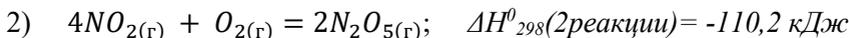


участвует 30 г  $\text{H}_2$  при стандартных условиях?

**Задача 3.** Энтальпия сгорания этилового спирта равна  $-1366,91$  кДж. Какое количество теплоты выделится при сгорании 300 г этилового спирта?

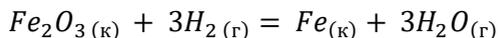
**Задача 4.** Какое количество теплоты необходимо затратить для разложения 300г карбоната кальция при стандартных условиях?

**Задача 5.** Рассчитайте энтальпию образования  $\text{N}_2\text{O}_5$  при стандартных условиях на основании следующих данных:



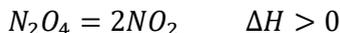
**Задача 6.** Теплота плавления нафталина  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  равна 149,6 кДж/кг, а температура плавления равна  $80,4^\circ\text{C}$ . Найдите изменение энтропии 6,2 моль нафталина.

**Задача 7.** Определите возможность протекания реакции



в реальной и изолированной системах при стандартных условиях.

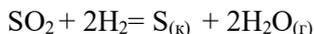
**Задача 8.** При какой температуре (высокой или низкой) реакция



протекает самопроизвольно (в реальной неизолированной системе)?

**Задача 9.** Рассчитайте температуру, при которой равновесны оба направления реакции  $\text{CO}_{(\text{г})} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ .

**Задача 10.** Определите возможность протекания реакции



при  $P=1\text{атм.}$  и  $T=450\text{К.}$

## Лабораторная работа № 1

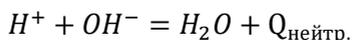
### Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты

**Цель работы:** Определить тепловой эффект реакции нейтрализации сильной кислоты HCl (или HNO<sub>3</sub>) щелочью.

**Приборы и реактивы:** Калориметр, термометр Бекмана, мерные цилиндры, пробирка; 0,25н NaOH; 3н HCl (или 3н HNO<sub>3</sub>); дистиллированная вода.

#### Теоретическая часть

Сильные электролиты в растворах полностью диссоциируют на ионы. Поэтому реакция нейтрализации сводится к взаимодействию H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> с образованием молекулы воды. Например:



Следовательно, независимо от природы сильной кислоты и сильного основания, тепловой эффект реакции нейтрализации почти одинаков и по мере разбавления реагентов приближается к предельной величине, равной 57,1кДж (при 20<sup>0</sup>С) или 13,7кКал (1 ккал составляет ≈ 4,2 кДж).

При добавлении раствора кислоты к раствору щелочи происходит:

- 1) разбавление кислоты;
- 2) разбавление щелочи;
- 3) реакция нейтрализации.

Если добавлять небольшое количество концентрированной кислоты к большому объему щелочи, то, в этом случае, объем щелочи мало изменяется и разбавлением щелочи можно пренебречь.

Поэтому теплота всего процесса равна:

$$Q = Q_{\text{нейтр.}} + Q_{\text{разб.}} \quad (1.48)$$

Теплоту разбавления  $Q_{\text{разб}}$  определяют, вливая раствор кислоты (в таком же количестве как и при нейтрализации) в чистую воду, взятую в таком же объеме, как раствор щелочи.

Теплоту нейтрализации рассчитывают, основываясь на законе Гесса:

$$Q_{\text{нейтр}} = Q - Q_{\text{разб}}. \quad (1.49)$$

Затем необходимо пересчитать найденную теплоту нейтрализации на один моль эквивалента вещества (кислоты или основания). Это и будет тепловой эффект реакции нейтрализации.

При калориметрических измерениях теплота процесса определяется по измерению температуры калориметра:

$$Q = C(t_2 - t_1) \quad (1.50)$$

где  $Q$  – количество выделившейся теплоты;

$C$  – теплоемкость калориметра;

$t_1$  – температура до реакции;  $t_2$  – температура после реакции.

Измерения температуры в ходе опыта (при протекании того или иного процесса) производят в калориметре с помощью термометра Бекмана (рис. 1.1). Он служит для измерения небольших (порядок  $1-3^{\circ}\text{C}$ ) измерений температуры.

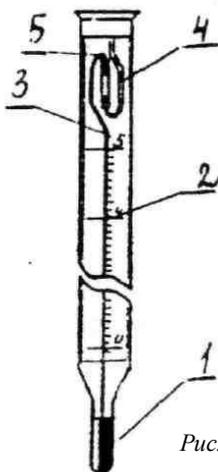


Рис. 1.1 Термометр Бекмана

Термометр состоит из основного (1) и дополнительного (4) резервуара со ртутью, соединенных капилляром (3). Особенность термометра состоит в том, что при помощи резервуара (4) можно изменять количество ртути в резервуаре (1) и тем самым использовать термометр для измерений в широком интервале температур. Шкала термометра (2) разделена на 5 делений; каждое деление равно  $1^{\circ}$  с отметками между ними десятых и сотых долей градуса. При помощи лупы можно делать отсчет с точностью 0,002-0,003 $^{\circ}$ .

Перед проведением опыта термометр следует настроить. Для этого необходимо привести в прикосновение ртути обоих резервуаров. Для этого, подогрев рукой (если этого недостаточно, то опустив в теплую воду), вызывают прикосновение ртути в основном резервуаре с тем, чтобы заполнить ею весь капилляр доверху, затем быстро перевернув термометр головкой вниз и слегка постукивать по головке, добиваются того, чтобы ртуть в запасном резервуаре подошла вплотную к верхушке капилляра, наполненного ртутью из основного резервуара и слилась с ней. После этого термометр осторожно (чтобы не разорвать ртуть) возвращают в прежнее вертикальное положение. Основной резервуар со ртутью тотчас погружают в заранее подготовленный стакан с водой (или водяную баню), температура которого на 2-3 $^{\circ}$  **выше** температуры калориметрической жидкости, если изучаемый процесс будет эндотермический и на 5-6 $^{\circ}$  **выше**, если изучаемый процесс будет экзотермическим. Через 2-3 мин термометр вынимают из стакана с водой и берут в правую руку, держа его в середине шкалы. Ударяют верхней частью термометра по большому пальцу левой руки. Столбик ртути должен разорваться в месте соединения капилляра с запасным резервуаром (4). После этого термометр Бекмана помещают в калориметр.

Термометр Бекмана настроен правильно, если в капилляре ртуть будет находиться между 4-5 делениями, если изучается

эндотермический процесс и между 1-2 делениями, если изучается экзотермический процесс.

### Экспериментальная часть

#### Порядок проведения работы:

1. Налить в калориметр 150 мл 0,25н NaOH.
2. С помощью термометра Бекмана измерить температуру ( $t_1$ ) раствора щелочи NaOH в калориметре.
3. В пробирку налить 12,5 мл раствора 3н HCl (эквивалентное количество кислоты).
4. Пробирку с соляной кислотой поместить на 15-20 мин в калориметр, чтобы температура кислоты и основания были одинаковыми.
5. Постепенно влить раствор кислоты в раствор щелочи и произвести измерение температуры  $t_2$ .
6. По уравнению (1.50) рассчитать количество теплоты процесса, учитывая, что теплоемкость калориметра равна:  $C = 180 \text{ Кал/К}$ .
7. Определить теплоту разбавления. Для этого надо повторить работу (согласно пунктам 1-5), но вместо раствора основания взять 150 мл воды. И по уравнению (1.50) рассчитать теплоту разбавления кислоты.
8. Найти теплоту нейтрализации. Она находится как разность между суммарной теплотой процесса и теплотой разбавления кислоты по уравнению (1.49).
9. Рассчитать тепловой эффект реакции нейтрализации. Так как мы брали кислоты и щелочи не по 1 молю эквивалента, а брали только по 0,0375 молей эквивалента вещества, то тепловой эффект реакции нейтрализации необходимо рассчитать по пропорции:

0,0375 моль экв. ————— выделяется  $Q \text{ Кал}$

1 моль экв. ————— выделяется  $x \text{ Кал}$

$$x = \frac{Q}{0.0375}$$

## Лабораторная работа № 2

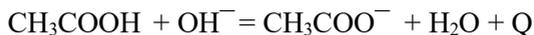
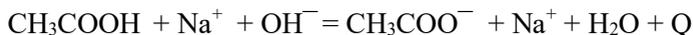
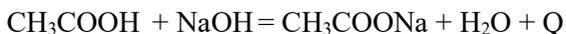
### Определение теплоты нейтрализации и теплоты диссоциации слабой кислоты сильным основанием

**Цель:** Определить тепловой эффект реакции нейтрализации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  щелочью  $\text{NaOH}$  и рассчитать теплоту диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Приборы и реактивы:** Калориметр, термометр Бекмана, мерные цилиндры, пробирка; 0,25н  $\text{NaOH}$ ; 1н  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; дистиллированная вода.

#### Теоретическая часть

В работе необходимо определить теплоту нейтрализации слабой кислоты (уксусной) раствором щелочи (гидроксида натрия), реакцию которой можно записать в виде:



Степень диссоциации слабых электролитов небольшая, поэтому процесс нейтрализации сопровождается диссоциацией слабой уксусной кислоты на ионы. Суммарная теплота процесса равна:

$$Q = Q_{\text{нейтр.}} + Q_{\text{дис.}} \quad (1.51)$$

Зная, что при нейтрализации сильной кислоты сильным основанием выделяется 57,1 кДж, теплоту диссоциации слабой кислоты можно рассчитать по закону Гесса:

$$Q_{\text{дис}} = Q - 57,1 \quad (1.52)$$

#### Экспериментальная часть

##### Порядок проведения работы:

1. Налить в калориметр 150 мл 0,25н раствора щелочи  $\text{NaOH}$ .

2. С помощью термометра Бекмана измерить температуру раствора щелочи NaOH ( $t_1$ ).

3. В пробирку налить 12,5 мл раствора 2н  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (эквивалентное количество кислоты).

4. Пробирку с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  поместить на 15-20 мин в калориметр, чтобы температура кислоты и основания были одинаковыми.

5. Постепенно влить раствор кислоты в раствор основания и произвести измерение температуры  $t_2$ .

6. По уравнению (1.50) рассчитать количество теплоты процесса, учитывая, что теплоемкость калориметра равна  $C = 180$  кал/град.

7. Рассчитать теплоту процесса в расчете на 1 моль эквивалента кислоты и 1 моль эквивалента основания по пропорции:

$$\begin{array}{l} 0,0375 \text{ моль экв.} \quad \text{—————} \quad \text{выделяется } Q \text{ Кал} \\ \text{I моль экв.} \quad \text{—————} \quad \text{выделяется } x \text{ Кал} \\ x = \frac{Q}{0,0375} \end{array}$$

8. Рассчитать теплоту процесса диссоциации в расчете на 1 моль эквивалента кислоты по уравнению (1.52).

### *Лабораторная работа № 3*

## **Определение теплоты гидратации соли**

**Цель работы:** Определить теплоту гидратации соли  $\text{CuSO}_4$ .

**Приборы и реактивы:** Калориметр, термометр Бекмана, технические весы, мерный цилиндр, пробирка;  $\text{CuSO}_4$ , кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; дистиллированная вода.

### **Теоретическая часть**

Процесс растворения кристаллического (твердого) вещества в том или ином растворителе, как правило, сопровождается выделением или поглощением теплоты:

$$Q = \frac{C(t_2 - t_1)}{n} \quad (1.53)$$

где:  $Q$  – теплота растворения  $1$  моль вещества;  $n$  – количество молей вещества.

Величину  $Q$  в этом случае можно определить как сумму двух величин: теплоты разрушения кристаллической решетки  $Q_{\text{кр.}}$  и теплоты сольватации  $Q_{\text{сольв.}}$ :

$$Q = Q_{\text{кр.}} + Q_{\text{сольв.}} \quad (1.54)$$

Процесс разрушения кристаллической решетки требует затрат энергии (эндотермический процесс), в то время как в результате сольватации молекул, ионов и пр. выделяется теплота (экзотермический процесс). Поэтому теплота растворения соли может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от значений  $Q_{\text{кр.}}$  и  $Q_{\text{сольв.}}$ .

Соотношение (1.54) используется для определения *теплоты сольватации (гидратации)* вещества, под которой понимают количество тепла, которая затрачивается на образование 1 моля твердого кристаллогидрата из твердой безводной соли и соответствующего количества воды. Эту величину находят расчетным путем, основываясь на законе Гесса, калориметрических данных по теплотам растворения безводной соли и кристаллогидрата в большом количестве воды.

## Экспериментальная часть

### Порядок проведения работы:

1. Взвесить на технических весах по  $7,5\text{г}$  безводного сульфата меди ( $\text{CuSO}_4$ ) и его кристаллогидрата ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

2. В калориметр налить  $150$  мл дистиллированной воды. С помощью термометра Бекмана измерить температуру чистой воды ( $t_1$ ). Затем в воду добавить навеску безводной соли ( $\text{CuSO}_4$ ), перемешать и измерить  $t_2$ .

3. Рассчитать теплоту растворения безводной соли по уравнению (1.50) учитывая, что теплоемкость калориметра равна  $C = 180$  кал/град.

4. В калориметр налить 150 мл. дистиллированной воды. С помощью термометра Бекмана измерить температуру чистой воды ( $t_1$ ). После этого в воду добавить навеску кристаллогидрата ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) перемешать и измерить  $t_2$ .

5. Рассчитать теплоту растворения кристаллогидрата по уравнению (1.53) учитывая, что теплоемкость калориметра равна  $C = 180$  кал/град. Теплота растворения кристаллогидрата соответствует теплоте разрушения кристаллической решетки.

6. Найти теплоту гидратации исходя из уравнения (1.54).

### Контрольные вопросы

1. Дайте определение термодинамической системе.
2. Какие термодинамические системы различают в зависимости от характера их обмена с окружающей средой? Приведите их примеры.
3. Какие термодинамические параметры являются интенсивными, а какие экстенсивными?
4. Какие термодинамические параметры, характеризуют состояние систем, в которых протекает химическая реакция?
5. Какое состояние термодинамической системы называется равновесным, а какое – стационарным?
6. Какие термодинамические процессы вам известны?
7. Какие процессы называются адиабатическими?
8. Какие процессы называют термодинамически обратимыми и какие – термодинамически необратимыми?
9. Что понимается под внутренней энергией термодинамической системы?
10. От чего зависит внутренняя энергия идеального газа?
11. Каковы формы передачи энергии при протекании химической реакции?
12. Что такое энтальпия?
13. Какова связь между внутренней энергией и энтальпией?

14. Как рассчитывается работа расширения при протекании химической реакции, при протекании процессов нагревания и охлаждения?

15. Сформулируйте первое начало термодинамики. Приведите его математическое выражение для изолированной и неизолированной систем.

16. На какую величину отличается теплота изобарного процесса от теплоты изохорного?

17. Дайте определение теплового эффекта химической реакции.

18. Какие реакции являются экзотермическими и какие эндотермическими?

19. Как обозначается тепловой эффект химической реакции в изобарных условиях и как – в изохорных?

20. О чем говорит закон Гесса?

21. Как рассчитывают тепловые эффекты реакций, которые не могут быть найдены экспериментально? Какие данные для этого необходимы?

22. Каковы основные следствия из закона Гесса?

23. Как определяют теплоты образования и теплоты сгорания веществ?

24. Как определяется калорийность пищевых продуктов?

25. Как можно рассчитать тепловой эффект химической реакции при различной температуре?

26. Что называется теплоемкостью вещества (или системы)?

27. Чему равны молярные теплоемкости одноатомных и двухатомных идеальных газов?

28. Каков физический смысл универсальной газовой постоянной?

29. В чем смысл второго начала термодинамики? Приведите формулировки второго начала термодинамики.

30. Что такое энтропия? Каково статистическое толкование понятия энтропия?

31. О чем говорит постулат Планка?

32. Укажите, увеличится или уменьшится энтропия в следующих процессах: кристаллизация воды, плавление льда, разложение  $N_2O_4$  ( $N_2O_4 = 2NO_2$ ), получение аммиака ( $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ), растворение кислорода в воде, растворение поваренной соли в воде. Дайте объяснения на основе представлений об изменении степени упорядоченности в этих системах.

33. Как может изменяться энтропия при протекании самопроизвольных процессов в изолированной, закрытой и открытой системах?

34. В каком направлении протекают реальные природные процессы?

35. Что такое свободная энергия Гиббса системы?

36. За счет чего совершается полезная работа системой?

37. Как изменяется свободная энергия системы при протекании самопроизвольного процесса?

38. Каков знак  $\Delta G$  процесса таяния льда при температуре 283К:  
а)  $\Delta G > 0$ ; б)  $\Delta G < 0$ ; в)  $\Delta G = 0$ .

39. Какие факторы способствуют самопроизвольному протеканию реакции?

40. В каком из следующих случаев реакция протекает самопроизвольно при любой температуре: а)  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ ; б)  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$ ; в)  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ ; г)  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ ?

41. В каком из следующих случаев реакция не может протекать самопроизвольно ни при какой температуре: а)  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ ; б)  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$ ; в)  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ ; г)  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$ ?

42. Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то в каком случае реакция может протекать самопроизвольно: а) если  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ ; б) если  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ ?

43. Почему при низких температурах критерием самопроизвольного протекания реакции может служить знак  $\Delta H$ , а при достаточно высоких температурах – знак  $\Delta S$ ?

44. Что называется химическим потенциалом?

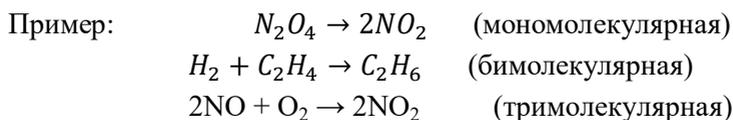
## КИНЕТИКА, КАТАЛИЗ И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

### 2.1 Кинетика. Скорость химической реакции

*Кинетика* – это учение о скоростях и механизмах химических реакций. Химические реакции бывают гомогенные, т.е. протекающие во всем объеме фазы, и гетерогенные, т.е. протекающие на поверхности раздела фаз.

Различают реакции простые и сложные. Простая реакция (или элементарная реакция) – это реакция, протекающая в одну стадию. Сложная реакция протекает более чем в одну стадию.

Для простых (элементарных) реакций было введено понятие **молекулярности**, которая равна числу частиц, одновременно вступающих во взаимодействие в элементарном акте химического превращения. Известны моно-, би- и тримолекулярные реакции.



Тримолекулярные реакции встречаются очень редко. Реакций же более высокой молекулярности не бывает, так как вероятность одновременного столкновения четырех и более частиц близка к нулю.

*Скорость химической реакции* – это число молей вещества вступающего в реакцию (или образующегося при протекании реакции) в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).

Скорость реакции считается положительной, поэтому математически выражение для средней скорости реакции записывается:

$$v_{\text{гом.}} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta \tau} \quad \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right] \quad (2.1)$$

$$v_{\text{гет.}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau} \quad \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{СМ}^2 \cdot \text{С}} \right] \quad (2.2)$$

где  $\Delta \tau$  – интервал времени протекания реакции;  $\Delta n$  – изменение количества молей вещества при протекании реакции интервал времени  $\Delta \tau$ ; знак «+» относится к продуктам реакции; знак «-» относится к реагирующим веществам.

Для гомогенных реакций можно дать другое определение скорости химической реакции: *Скорость химической реакции – это изменение концентрации участвующих в реакции веществ в единицу времени.*

Средняя скорость реакции в интервале времени  $\Delta \tau$  равна:

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (2.3)$$

где  $\Delta \tau$  – интервал времени протекания реакции;  $\Delta C$  – изменение концентрации вещества при протекании реакции интервал времени  $\Delta \tau$ ; знак «+» относится к продуктам реакции; знак «-» относится к реагирующим веществам.

В различных интервалах времени средняя скорость химической реакции имеет разные значения. Истинная (мгновенная) скорость реакции определяется как производная концентрации по времени:

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (2.4)$$

Скорость химической реакции зависит от следующих факторов: природы реагирующих веществ и механизма реакции, от концентрации реагирующих веществ, температуры, природы растворителя, катализатора, от давления (если участвуют газы), степени измельчения твердого вещества (если реакция гетерогенная).

## 2.2 Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

В общем случае, чем больше концентрации реагирующих веществ, тем больше скорость химической реакции. В основе химической кинетики лежит закон действующих масс Гульдберга и Вааге, установленный в 1867 г. (*основной постулат химической кинетики*):

*Скорость элементарной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных коэффициентам в уравнении реакции.*

Т. е. для реакции



можно записать:  $v = kC_A^a \cdot C_B^b$

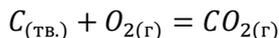
$$\text{или } v = k \cdot [A]^a [B]^b \quad (2.6)$$

где  $k$  – это константа скорости химической реакции;  $[A]$  и  $[B]$  – концентрации реагирующих веществ  $A$  и  $B$ .

**Константа скорости**  $k$  – это удельная скорость реакции, т. е. она численно равна скорости реакции при концентрациях всех реагирующих веществ, равных  $1$  моль/л.

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ называется **кинетическим уравнением**.

*В случае гетерогенных реакций в кинетическое уравнение не входят концентрации конденсированных веществ и веществ, находящихся в большом избытке.* Так вещества, находящиеся в конденсированном состоянии (твердом или жидком), реагируют лишь на поверхности раздела фаз, которая остается неизменной, поэтому концентрация (поверхностная) конденсированных веществ постоянна и входит в значение самой константы скорости. Например, для реакции горения угля:



кинетическое уравнение запишется так:

$$v = k \cdot [O_2]$$

где  $k = k' \cdot [C_{(тв.)}]$

Показатель степени при концентрации каждого из реагирующих веществ в кинетическом уравнении есть **частный порядок реакции** по данному компоненту. Сумма показателей степени в кинетическом уравнении представляет собой **общий порядок реакции**:

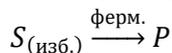
$$n = a + b$$

В кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка: реакции нулевого, первого, второго и третьего порядков. Биохимические реакции выше второго порядка не встречаются.

В зависимости от порядка реакции размерность константы скорости разная и выражение для теоретического расчета константы скорости также разное. Разным будет и выражение для времени (периода) полупревращения.

**Период полупревращения**  $\tau_{1/2}$  – время, за которое регулирует половина исходного вещества (концентрация (C) реагирующего вещества уменьшается вдвое по сравнению с исходной ( $C_0$ ),  $C = \frac{1}{2}C_0$ ).

К реакциям нулевого порядка относятся многие ферментативные процессы, когда субстрат (вещество) находится в избытке, а количество фермента (катализатора) ограничено:



Кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = k \quad k \text{ (моль/л} \cdot \text{с)}$$

Константа скорости реакции нулевого порядка рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{\tau} (C_0 - C) \quad (2.7)$$

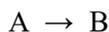
где  $C_0$  – исходная концентрация реагирующего вещества;  $C$  – концентрация вещества через некоторое время  $\tau$  после начала реакции.

Период полупревращения  $\tau_{1/2}$  равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k} \quad (2.8)$$

К реакциям первого порядка относятся реакции радиоактивного распада, реакции разложения, изомеризации и многие бимолекулярные реакции при условии, что концентрация одного из реагирующих веществ поддерживается постоянной (когда одно из веществ является твердым или находится в большом избытке), реакции гидролиза (вода в избытке).

В общем виде реакцию первого порядка можно представить в виде:



Кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = k \cdot C \quad k \text{ (с}^{-1}\text{)}$$

Константа скорости реакции первого порядка рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} \quad (2.9)$$

Период полупревращения  $\tau_{1/2}$  (или период полураспада) равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.10)$$

Для реакций второго порядка  $A + B \rightarrow C$  кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = k C_A C_B$$

Если концентрации реагирующих веществ одинаковы, то кинетическое уравнение можно записать:

$$v = k \cdot C^2 \quad k \text{ (л/моль} \cdot \text{с)}$$

Константа скорости реакции второго порядка рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \quad (2.11)$$

Период полупревращения  $\tau_{1/2}$  равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0} \quad (2.12)$$

Реакции третьего порядка  $A + B + C \rightarrow \dots$  практически не встречаются в газовой фазе, однако они возможны в растворах. Если концентрации реагирующих веществ одинаковы, то кинетическое уравнение можно записать:

$$v = k \cdot c^3 \quad k \text{ (л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с)}$$

Константа скорости реакции третьего порядка рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{2\tau} \left( \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) \quad (2.13)$$

Период полупревращения  $\tau_{1/2}$  рассчитывается по формуле:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2kc_0^2} \quad (2.14)$$

Необходимо отметить, что большинство реакций являются сложными. Сложная реакция протекает в несколько стадий, каждая из которых является элементарной реакцией. Порядок сложной реакции определяется экспериментально.

### 2.3 Влияние температуры на скорость реакции

Константа скорости реакции есть функция от температуры; повышение температуры, как правило, увеличивает константу скорости и, следовательно, скорость реакции. Первая попытка учесть влияние температуры была сделана Вант-Гоффом, сформулировавшим следующее эмпирическое правило:

*При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость (константа скорости) обычной химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза (ферментативной в 7-10 раз).*

Величина, показывающая, во сколько раз увеличивается скорость (константа скорости) при повышении температуры на 10 градусов, есть *температурный коэффициент реакции*  $\gamma$ .

Математическое правило Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{10 \Delta T} \quad (2.15)$$

где  $v_1$  – начальная скорость реакции (при температуре  $T_1$ ),  $v_2$  – скорость реакции после повышения температуры (при температуре  $T_2$ ),  $\Delta T = T_2 - T_1$  – разность температур,  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости.

Необходимо отметить, что

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} \quad (2.16)$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad \text{или} \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad (2.17)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – время протекания реакции при  $T_1$  и  $T_2$  соответственно,  $k_2$  и  $k_1$  – константы скорости реакции при  $T_1$  и  $T_2$  соответственно.

Однако правило Вант-Гоффа можно использовать лишь для ориентировочных расчетов, так как их точность не очень высока.

В 1889г. шведский ученый С. Аррениус на основании экспериментальных данных вывел уравнение:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.18)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $e$  – основание натурального логарифма;  $A$  – предэкспоненциальный множитель (множитель Аррениуса);  $E_a$  – энергия активации, определяемая природой реакции.

*Энергия активации – это минимальная энергия, которой должны обладать молекулы в момент столкновения, чтобы быть способными к химическому превращению.*

Предэкспоненциальный множитель равен:

$$A = p \cdot z \quad (2.19)$$

где  $z$  – число соударений молекул реагирующих веществ в единице объема за единицу времени;  $p$  – стериический (вероятностный)

фактор, учитывает влияние пространственной ориентации молекул на скорость реакции (или константу скорости).

Уравнение Аррениуса позволяет проводить более точные расчеты скорости реакции. В дифференциальной форме уравнение Аррениуса имеет вид:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (2.20)$$

При проведении расчетов чаще используют интегральное уравнение Аррениуса:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.21)$$

Необходимо отметить, что *температурный коэффициент при данной температуре практически линейно возрастает с возрастанием энергии активации.*

С позиции теории активированного комплекса всякая элементарная реакция проходит через образование некоторого неустойчивого промежуточного соединения, называемого *активированным комплексом*. Старые связи в активированном комплексе расшатались, а новые полуобразовались. Активированный комплекс существует весьма непродолжительное время порядка  $10^{-12} - 10^{-13}$  с., которое короче времени соударения и затем быстро распадается, образуя частицы продуктов.

Образование активированного комплекса всегда требует затраты некоторого количества энергии, что вызвано, во-первых, отталкиванием электронных оболочек и атомных ядер при сближении частиц и, во-вторых, необходимостью построения определенной пространственной конфигурации атомов в активированном комплексе и перераспределения электронной плотности. Это означает, что по пути из начального состояния в конечное система должна преодолеть своего рода энергетический барьер (рис. 2.1).

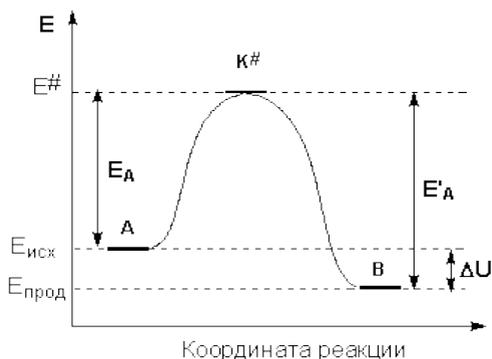


Рис. 2.1 Энергетическая диаграмма химической реакции.

$E_{исх}$  – средняя энергия частиц исходных веществ,  $E_{прод}$  – средняя энергия частиц продуктов реакции,  $E^\#$  – энергия активированного комплекса

Таким образом, с позиции теории активированного комплекса: **энергия активации – это энергия, которая необходима реагирующим молекулам для перехода в состояние активированного комплекса.**

Чем меньше энергия активации  $E_a$  тем больше скорость химической реакции.

## 2.4 Катализ. Влияние катализатора на скорость реакции

*Катализ – изменение скорости химической реакции в присутствии вещества (катализатора), состояние и количество которого после реакции остается неизменным.*

Катализ называют положительным, если скорость реакции увеличивается, и отрицательным, если скорость реакции уменьшается. Часто под термином "катализ" подразумевают только положительный катализ; отрицательный катализ называют ингибированием, и сам катализатор называют *ингибитором*. Биологические катализаторы белковой природы называют *ферментами*.

В зависимости от фазового состояния реагентов и катализатора различают гомогенный и гетерогенный катализ.

Механизм действия катализатора связан с тем, что он образует активированный комплекс с исходными реагирующими веществами и тем самым изменяет путь реакции, причем новый путь характеризуется меньшей энергией активации (меньшей высотой энергетического барьера) по сравнению с некаталитической реакцией.

Рассмотрим энергетическую диаграмму элементарной реакции:

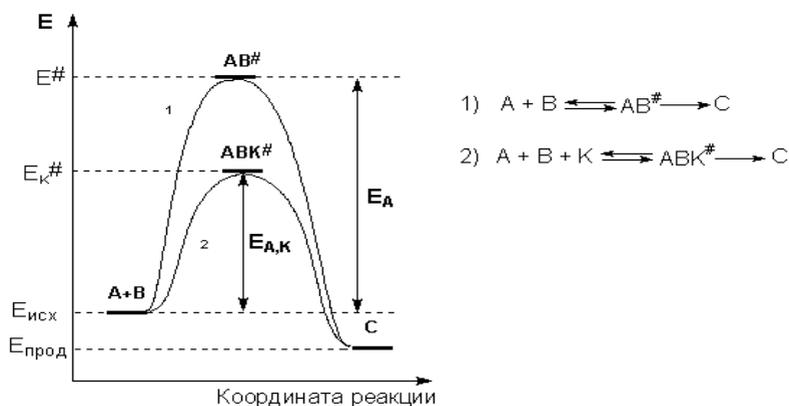


Рис. 2.2 Энергетическая диаграмма химической реакции без катализатора (1) и в присутствии катализатора (2)

Без катализатора эта реакция протекает через активированный комплекс  $AB^\#$  (рис. 2.2 (1)). А в присутствии катализатора реакция идет через активированный комплекс  $ABK^\#$  (рис. 2.2 (2)). При этом энергия активации уменьшается.

Таким образом, причиной увеличения скорости реакции при положительном катализе является уменьшение энергии активации.

Согласно уравнению Аррениуса ( $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ ), константа скорости химической реакции находится в экспоненциальной

зависимости от величины энергии активации. Поэтому уменьшение энергии активации вызывает значительное увеличение константы скорости, а следовательно и скорости реакции.

Если предположить, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для каталитической ( $A_K$ ) и некаталитической ( $A$ ) реакций близки, то для отношения констант скорости можно записать:

$$\frac{k_K}{k} \approx e^{\frac{(E_a - E_{a,K})}{RT}} = e^{\frac{\Delta E_a}{RT}} \quad (2.22)$$

где  $k_K$  – константа скорости каталитической реакции;  $k$  – константа скорости некаталитической реакции;  $E_a$  – энергия активации некаталитической реакции,  $E_{a,K}$  – энергия активации каталитической реакции.

Для всех катализаторов характерны такие общие свойства, как специфичность и селективность действия.

*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, применяя различные катализаторы, можно из одних и тех же исходных веществ получать различные продукты:

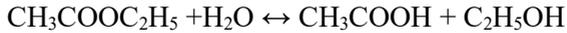


*Мерой каталитической активности* является изменение скорости химической реакции в результате введения в систему катализатора.

*Удельной каталитической активностью* называют каталитическую активность отнесенную к единице массы катализатора.

## 2.5 Автокатализ

*Автокатализ* – процесс каталитического ускорения химической реакции одним из её продуктов. В качестве примера можно привести катализируемую ионами водорода реакцию гидролиза сложных эфиров.



Образующаяся при гидролизе кислота диссоциирует с образованием ионов водорода (протонов)  $\text{H}^+$ , которые ускоряют реакцию гидролиза.

Особенность автокаталитической реакции состоит в том, что данная реакция протекает с постоянным возрастанием концентрации катализатора. Поэтому в начальный период реакции скорость её возрастает, хотя концентрация реагирующих веществ уменьшается. И лишь на последующих стадиях в результате значительной убыли концентрации реагентов скорость реакции начинает уменьшаться.

## 2.6 Химическое равновесие

*Под химическим равновесием* понимают такое состояние системы, когда скорость прямого процесса равна скорости обратного процесса.

Необходимо отметить, что достижение системой состояния равновесия не означает прекращения процесса, Химическое равновесие является *динамическим*, т.е. соответствует одновременному протеканию процесса в противоположных направлениях с одинаковой скоростью.

Для обратимой химической реакции типа  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ , согласно закону действия масс скорости прямой  $v_{\text{пр}}$  и обратной  $v_{\text{обр}}$  реакций соответственно равны:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[A]^a \cdot [B]^b \quad v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[C]^c \cdot [D]^d$$

Для установившегося равновесия, когда  $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ , можно записать:

$$k_{\text{пр}}[A]^a \cdot [B]^b = k_{\text{обр}}[C]^c \cdot [D]^d$$

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

где  $[C]$ ,  $[D]$ ,  $[A]$ ,  $[B]$  – концентрации веществ в состоянии равновесия.

Таким образом, константа равновесия находится:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2.23)$$

$K_c$  – константа равновесия, представляющая собой отношение двух постоянных величин  $k_{\text{пр}}$  и  $k_{\text{обр}}$ :  $K_c = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$

Если в реакции участвуют газы, то в этом случае в расчетах вместо концентраций можно использовать парциальные давления веществ:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (2.24)$$

где  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$ ,  $P_D$  – парциальные давления газообразных веществ в состоянии равновесия.

Стандартная константа равновесия равна:

$$K = \frac{\tilde{P}_C^c \tilde{P}_D^d}{\tilde{P}_A^a \tilde{P}_B^b} \quad (2.25)$$

где  $\tilde{P}_A$ ,  $\tilde{P}_B$ ,  $\tilde{P}_C$ ,  $\tilde{P}_D$  – относительные парциальные давления газообразных веществ в состоянии равновесия.

Относительное парциальное давление  $i$ -го вещества ( $\tilde{p}_i$ ) равно:

$$\tilde{p}_i = \frac{p_i}{p_0} \quad (2.26)$$

где  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го вещества;  $p_0$  – стандартное (нормальное) давление.

От одной константы равновесия можно перейти к другой по формулам:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad (2.27)$$

$$K_p = K(p_0)^{\Delta n} \quad (2.28)$$

где  $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

Константу равновесия  $K$  можно рассчитать по *уравнению изотермы*:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K \quad (2.29)$$

Константа равновесия является количественной характеристикой химического равновесия. Исходя из уравнения изотермы (2.29) следует:

1) Если  $\Delta G^0 = 0$ , то  $K=1$ . Это означает, что в состоянии равновесия (когда реакция закончится) продуктов реакции и исходных веществ будет поровну.

2) Если  $\Delta G^0 < 0$ , то  $K > 1$ . Это означает, что в состоянии равновесия (когда реакция закончится) продукты реакции преобладают над исходными реагентами.

3) Если  $\Delta G^0 > 0$ , то  $K < 1$ . Это означает, что в состоянии равновесия (когда реакция закончится) исходные реагирующие вещества преобладают над продуктами реакции.

Необходимо отметить, что для реальных газов и растворов при расчёте констант равновесия вводят поправочные коэффициенты, называемые активностями ( $a$ ) и летучестями ( $f$ ), и соответственно находят  $K_a$ ,  $K_f$ .

## 2.7 Влияние температуры на константу равновесия.

### Уравнения изобары и изохоры

Константа равновесия  $K$  (также как  $K_p$  и  $K_c$ ) – является постоянной величиной при данной температуре. С изменением температуры численное значение константы равновесия меняется.

При  $p = const$  влияние температуры на константу равновесия выражает уравнение *изобары Вант-Гоффа*:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.30)$$

При  $V = const$  влияние температуры на константу равновесия выражает уравнение *изохоры Вант-Гоффа*:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (2.31)$$

Рассмотрим, как меняется численное значение константы равновесия *эндотермических реакций* и *экзотермических реакций* с увеличением температуры:

1) **Эндотермические реакции:**  $\Delta H > 0$  ( $\Delta U > 0$ ), поэтому  $\Delta H/RT^2 > 0$  и, следовательно,  $d \ln K/dT > 0$ . Значит, при увеличении температуры ( $dT > 0$ ) численное значение  $K$  возрастает.

2) **Экзотермические реакции:**  $\Delta H < 0$  ( $\Delta U < 0$ ), поэтому  $\Delta H/RT^2 < 0$  и, следовательно,  $d \ln K/dT < 0$ . Значит, с увеличением температуры численное значение  $K$  уменьшается.

3)  $\Delta H = 0$  ( $\Delta U = 0$ ), поэтому  $\Delta H/RT^2 = 0$  и  $d \ln K/dT = 0$ . Поэтому  $K$  не зависит от температуры.

Графики зависимостей константы равновесия от температуры для экзотермических и эндотермических реакций приведены на рис. 2.3.

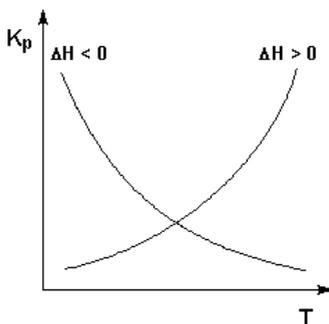


Рис. 2.3 Зависимость константы равновесия от температуры

В интегральной форме уравнение изобары химической реакции имеет следующий вид:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.32)$$

Это уравнение позволяет рассчитать константу равновесия при другой температуре.

## 2.8 Смещение равновесия.

### Принцип Ле Шателье – Брауна

Химическое равновесие при неизменных условиях может сохраняться сколь угодно долго до тех пор, пока неизменными сохраняются условия его существования (концентрации веществ, давление, температура).

Для того чтобы сместить равновесие, нужно изменить одно из условий, при которых система находится в равновесии, например температуру, давление или концентрацию.

Смещение химического равновесия подчиняется правилу, известному под названием принципа *Ле Шателье – Брауна (1884 г.)*, или *принципа подвижного равновесия*. Согласно этому принципу ***если на систему, находящуюся в равновесии, производится воздействие (изменяется концентрация, температура или давление), то равновесие в системе смещается в направлении той из двух противоположно направленных реакций, которая ослабляет это воздействие.***

1) *Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции (протекающей с поглощением теплоты), а понижение – в сторону экзотермической реакции.*

Степень смещения равновесия зависит от величины теплового эффекта: чем больше  $\Delta H$  реакции, тем значительнее влияние температуры, наоборот, если  $\Delta H$  близка к нулю, то температура практически не влияет на равновесие.

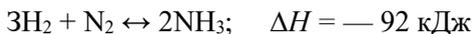
2) *Повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с образованием меньшего количества молей газообразных веществ. Понижение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с образованием большего числа молей газообразных веществ.*

Необходимо отметить, что изменение давления влияет на смещение равновесия лишь в том случае, когда в реакции принимают участие газообразные вещества и реакция сопровождается изменением числа молей газообразных веществ.

3) Увеличение концентрации одного из исходных веществ или уменьшение концентрации одного из продуктов реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции. Увеличение концентрации одного из продуктов реакции или уменьшение концентрации одного из исходных веществ смещает равновесие в сторону обратной реакции.

Катализаторы не влияют на изменение численного значения константы равновесия. Они одинаково ускоряют, как прямую, так и обратную реакции и поэтому на смещение равновесия они не оказывают влияния. Однако они способствуют более быстрому достижению состояния равновесия, что также имеет немаловажное значение.

*Пример:* Как можно сместить равновесие обратимой реакции



в сторону прямой реакции?

*Ответ:* Чтобы сместить равновесие обратимой реакции в сторону прямой реакции нужно понизить температуру, увеличить давление или увеличить концентрации водорода и азота.

## 2.9 Сложные реакции

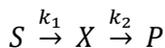
Сложными называют химические реакции, протекающие более чем в одну стадию. По своему механизму различают следующие сложные реакции: последовательные, обратимые, параллельные, сопряженные.

**Последовательные** реакции протекают через ряд последовательных стадий:



Скорость всего процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии, которая называется *лимитирующей*.

Рассмотрим простейшую последовательную реакцию:



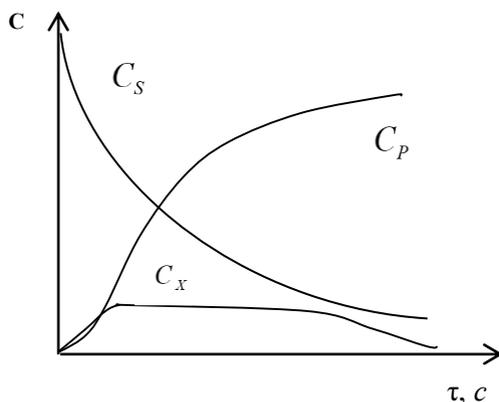


Рис. 2.4 Изменение концентрации веществ со временем

Концентрация исходного субстрата монотонно уменьшается со временем. Концентрация конечного продукта монотонно возрастает со временем (см. рис.2.4).

Концентрация промежуточного вещества (интермедиата) вначале возрастает, достигает максимума и затем падает. Величина этого максимума определяется отношением констант  $k_1$  и  $k_2$ .

1. Если  $k_1 \gg k_2$ , то промежуточный продукт быстро накапливается и медленно расходуется, скорость изменения концентрации близка к нулю.

2. Если  $k_2 \gg k_1$ , то промежуточный продукт не успевает накапливаться и его концентрация в любой момент времени мала.

Путь лекарственного вещества в организме можно представить как последовательность двух процессов: 1) всасывание лекарства из желудка в кровь; 2) выведение (элиминация) лекарства из крови в мочу:



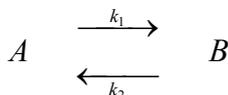
где  $k_{\text{в}}$  – константа всасывания лекарства из желудка в кровь;  $k_{\text{э}}$  – константа элиминации лекарства из крови в мочу;  $m_{\text{ж}}$  – масса

лекарства в желудке;  $m_k$  – масса лекарства в крови;  $m_m$  – масса лекарства в моче.

Содержание лекарства в крови описывается кривой с максимумом (см. рис.2. 4). Причем содержание лекарства в крови должно быть больше некоторого минимального (действующего) значения, но не выше некоторого максимального (токсичного) значения. Исходя из этого можно прогнозировать вводимую дозу лекарственного вещества и время приема очередной дозы.

Частным случаем последовательных реакций являются также *цепные радикальные реакции*.

**Двусторонние реакции** протекают в прямом и обратном направлениях:

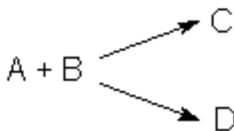


Согласно закону действующих масс скорость двусторонней реакции можно выразить как разность скоростей в прямом и обратном направлениях:

$$v = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B] \quad (2.33)$$

где  $v_1$  – скорость прямой реакции;  $v_2$  – скорость обратной реакции.

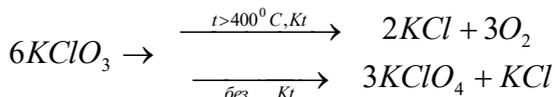
*Параллельные реакции* называют химические реакции, в которых одни и те же исходные вещества одновременно могут образовывать различные продукты реакции, например, два или более изомера:



$$v = v_1 + v_2 = k_1[A] + k_2[A] = (k_1 + k_2)[A] \quad (2.34)$$

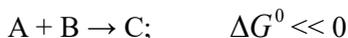
Если  $v_1 \gg v_2$ , то первая реакция является основной, а вторая побочной.

Пример:



При взаимодействии CO с H<sub>2</sub> при определенных условиях может протекать ряд реакций с образованием углеводов, спиртов, альдегидов и других органических соединений.

**Сопряженными** называются такие две реакции, из которых одна протекает самопроизвольно, а вторая возможна только при наличии первой. Т.е. одна реакция вызывает протекание в системе другой реакции, не осуществимой в отсутствие первой:



Вещество А, общее для обеих реакций, носит название *актор*, вещество В – *индуктор*, вещество D, взаимодействующее с А только при наличии первой реакции – *акцептор*.

Вторая реакция термодинамически сопряжена с первой. Возрастание энергии Гиббса во второй реакции компенсируется соответствующим уменьшением в первой. В результате энергия Гиббса системы в целом не меняется или уменьшается в соответствии со 2-м началом термодинамики.

В живом организме сопряженному механизму подчиняются все эндоэргонические реакции, которые идут благодаря тому, что их обеспечивают энергией самопроизвольно протекающие экзергонические реакции.

Большинство биохимических реакций в организме осуществляется в результате сопряжения их с процессом метаболического окисления глюкозы. Именно это имеют в виду, когда говорят, что глюкоза является источником энергии, обеспечивающим жизнедеятельность организма.

Большое значение в процессе обмена веществ играют **циклические** процессы, например цикл Кребса, цикл образования

мочевины, цикл окисления жирных кислот. В результате циклических процессов одни вещества, вступающие в цикл, полностью превращаются в конечные продукты и исключаются из цикла, другие же постоянно вращаются в цикле.

Простейшим примером циклической реакции может служить ферментативная реакция, в которой фермент многократно проходит через свободную и связанную формы. В таком цикле одна молекула фермента обеспечивает превращение большого числа молекул субстрата. Благодаря циклическому механизму живой организм экономно использует вещества, доступные ему в малых количествах, например витамины. Как правило циклической реакции протекают в одном направлении, что обеспечивается наличием в цикле хотя бы одной необратимой стадии. В цикле Кребса такой стадией является образование углекислого газа.

## 2.10 Цепные реакции

Впервые идею о возможности цепного механизма реакций высказал русский ученый Н.А. Шилов в 1905 г. Большой вклад внесли Н.Н. Семенов (Россия) и С. Хиншельвуд (Великобритания).

*Цепными* называются химические реакции, в которых появление активной частицы вызывает большое число превращений неактивных молекул вследствие регенерации активной частицы в каждом элементарном акте реакции.

*Активные частицы:* свободные радикалы, атомы, ионы и возбужденные молекулы. Свободные радикалы представляют собой осколки молекул, имеющие не спаренные электроны.

Вследствие образования активных частиц – например, радикалов, цепные реакции протекают быстрее реакций, идущих по обычному механизму. Скорость их зависит от природы и объема сосуда. Для некоторых из них характерен порог давления, ниже которого реакция не идет.

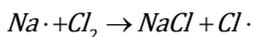
Цепные реакции идут через стадии: зарождение (инициирование), рост и обрыв цепи.

*Стадия инициирования*, т.е. зарождения активных частиц. Образование активных частиц, например, радикалов, происходит в результате воздействия на систему светом, излучением высокой энергии, теплом и т.д. Свободные радикалы могут зародиться и в результате протекания экзотермических химических реакций.

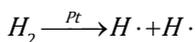
Кроме того начало цепной реакции может быть обеспечено добавлением к реакционной смеси инициаторов – малоустойчивых веществ, легко распадающихся с образованием радикалов. Так зарождению цепи способствует пероксид бензоила:



Такую же роль играет добавление к реакционной смеси свободных атомов. Например, начало реакции синтеза HCl может быть обеспечено добавлением паров натрия:



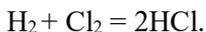
Возникновение цепных реакций может происходить при использовании катализатора. Так, необходимый для реакции синтеза HCl атомарный водород может быть образован из молекулярного водорода на поверхности катализатора из губчатой платины:



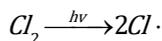
В некоторых случаях цепная реакция развивается за счет активных частиц, возникающих при прямом взаимодействии молекул реагентов. В смеси H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> есть небольшая вероятность следующих реакций:



В качестве примера рассмотрим цепную реакцию:

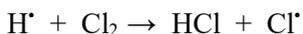


Она может начаться в результате воздействия света на молекулы хлора с образованием свободных радикалов (атомов хлора):



Потребление энергии на инициирование невелико, т.к. активируются не все молекулы, а только небольшая их доля.

В следующей стадии (стадии *роста цепи*) в результате взаимодействия радикалов с молекулами образуются продукты реакции и новые радикалы, т.е. реакция протекает через цепь последовательных стадий, в которых зарождаются и реагируют свободные радикалы:



-----

3. Третьей стадией цепной реакции является *обрыв цепи*. В результате взаимодействия радикалов на стенках сосудов или на инертных молекулах образуются нейтральные молекулы, например:

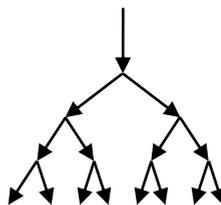


Обрыв цепи редко осуществляется путем двойных соударений активных частиц, т.к. образующаяся после такого столкновения молекула обладает повышенной энергией и может опять распасться на активные частицы. Чтобы этого не произошло, избыток энергии должен быть передан третьей частице, роль которой играет молекула примеси или стенка сосуда. Поэтому скорость цепной реакции сильно зависит от объема и формы сосуда и содержания примесей. Вещества по тем или иным причинам понижающие скорость цепных реакций, называются ингибиторами.

Реакция образования хлороводорода является примером неразветвленной цепной реакции – реакции, в которой на одну прореагировавшую активную частицу приходится не более одной вновь возникающей.

Если в ходе цепной реакции в элементарном акте вместо одной активной частицы регенерируются две и более, то происходит разветвление цепи. Такие реакции называются разветвленными. Примером является горение  $\text{H}_2$  в  $\text{O}_2$ .

Вследствие увеличения числа активных частиц (радикалов) скорость таких реакций возрастает лавинообразно и может завершиться взрывом. Этим объясняется взрыв гремучего газа (смеси водорода с кислородом).

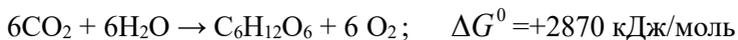


По цепному механизму протекают многие реакции в атмосфере. К цепным реакциям относится и горение топлива, т.е. реакция с кислородом, протекающая с выделением теплоты и со световым излучением. В двигателях внутреннего сгорания цепной характер реакции может вызывать микровзрывы (детонацию). Для их предупреждения в топливо вводят антидетонаторы, на которых происходит обрыв цепей. При определенных условиях горение водорода и других видов топлива также может привести к взрыву.

## 2.11 Фотохимические реакции

К *фотохимическим* относятся реакции, получающие энергию, необходимую для их протекания в форме электромагнитных колебаний различной частоты.

Под воздействием световой энергии могут протекать реакции, которые при обычных условиях не идут, т. к.  $\Delta G > 0$ . Например, процесс фотосинтеза



Протекание этих реакций не противоречит 2-му началу термодинамики, т.к. они сопряжены с процессом поглощения света.

Фотохимические реакции возникают под воздействием видимого света, инфракрасных и ультрафиолетовых лучей с длиной волны от 100 до 1000 нм ( $1\text{нм} = 10^{-9}\text{м}$ ). Энергия этих квантов ( $h\nu$ ) равна от 120 до 1200 кДж/моль. или от 1,2 до 12 эВ ( $1\text{эВ} \sim 100\text{кДж}$ ).

Фотохимические реакции имеют общие закономерности.

**Первый закон фотохимии** (Т.Гротгус): *Только поглощаемое средой излучение может произвести ее химическое превращение.*

Поэтому видимый свет вызывает фотохимические реакции лишь в окрашенных веществах, т.е. в веществах, способных поглощать излучение в видимой области спектра. Например, фотосинтез происходит вследствие поглощения солнечного света зеленым красителем хлорофиллом, содержащимся в листьях растения.

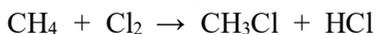
Каждая фотохимическая реакция делится на две стадии: *первичную*, вызванную действием света и *вторичную* «темновую» стадию, в которой свет участия не принимает. Обычно эти стадии быстро следуют одна за другой и не всегда могут быть разделены.

*Первичная* фотохимическая стадия заключается в поглощении молекулой кванта света, что может вызвать ее ионизацию, диссоциацию на атомы, радикалы или активацию.

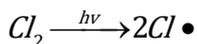
**Второй закон фотохимии** – закон фотохимической эквивалентности Штарка-Эйнштейна: *каждый поглощенный квант света в первичном акте способен активировать только одну молекулу вещества*. Общее же количество вещества, которое вступит в фотохимическую реакцию, будет пропорционально поглощенной энергии света

*Вторичный* фотохимический процесс («темновая» стадия) заключается в химическом взаимодействии образованных атомов, радикалов или возбужденных молекул с молекулами реагирующих веществ.

Например, рассмотрим фотохимическую реакцию образования  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , протекающую по цепному радикальному механизму:

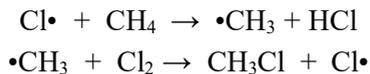


При поглощении кванта света молекула хлора распадается на два радикала, которые представляют собой осколки молекул, имеющие неспаренные электроны:



В следующей «темновой» стадии в результате взаимодействия радикалов с молекулами метана образуются продукты реакции и

новые радикалы, т.е. реакция протекает через цепь последовательных стадий, в которых зарождаются и реагируют свободные радикалы:

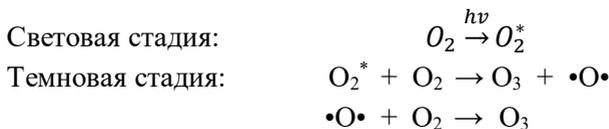
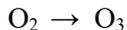


Эти две реакции повторяются многократно, пока не произойдет обрыв цепи. В данном случае на один поглощенный фотон приходится в конечном итоге не одна а несколько продуктов реакции.

Важной характеристикой фотохимического процесса является **квантовый выход**. Его определяют по конечным продуктам (число молекул продуктов образованных при поглощении одного кванта света) или по исходным веществам (число молекул реагирующих веществ, вступивших в реакцию при поглощении одного кванта света).

Экспериментальные значения квантового выхода могут значительно отклоняться от 1 ( $10^{-3} < \varphi < 10^6$ ) за счет вторичных процессов. Высокие значения квантового выхода ( $\varphi > 1$ ) свидетельствуют о протекании цепной реакции. Низкие значения  $\varphi$  ( $\varphi < 1$ ) характерны для реакций, включающих процессы релаксации, т.е. потери энергии возбуждения.

Квантовый выход рассмотрим на примере реакции образования озона. Кислород в верхних слоях атмосферы поглощает излучение с длиной волны  $2000\text{\AA}$  и образует защитный слой озона, который задерживает ультрафиолетовые лучи:



Квантовый выход по продуктам  $\varphi=2$  (при поглощении одного кванта света образуется две молекулы озона), а по исходным веществам  $\varphi=3$  (при поглощении одного кванта света в реакцию вступают три молекулы кислорода).

### Примеры решения типовых задач

**Задача 1.** Константа скорости разложения лекарственного вещества при  $20^{\circ}\text{C}$  равна  $2,5 \cdot 10^{-8}\text{c}^{-1}$ . Определите срок хранения лекарства (время разложения 10% вещества) при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ .

Дано:

$$k = 2,5 \cdot 10^{-8}\text{c}^{-1} \quad x=10\% \quad t=20^{\circ}\text{C}$$

---

$\tau - ?$

*Решение.* Реакция разложения лекарства – это реакция первого порядка:  $n=1$

Константа скорости реакции первого порядка рассчитывается:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

Эту формулу можно записать:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\omega_0}{\omega}$$

Откуда

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{\omega_0}{\omega}$$

где  $\omega_0$  – начальная, исходная массовая доля вещества, она равна  $\omega_0 = 100\%$ ;  $\omega$  – массовая доля вещества через некоторое время  $\tau$  после начала протекания реакции.

Учитывая, что срок хранения лекарства – это время разложения 10% лекарства, то это означает что прореагировало (вступило в реакцию разложения) 10% ( $x=10\%$ ) лекарственного вещества и, следовательно:

$$\omega = \omega_0 - x = 100 - 10 = 90\%$$

Тогда срок хранения лекарства будет равен:

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{1}{k} \ln \frac{\omega_0}{\omega} = \frac{1}{2,5 \cdot 10^{-8}} \ln \frac{100\%}{90\%} = \\ &= 4,2 \cdot 10^6 \text{ с} \quad (48 \text{ суток и } 14 \text{ часов})\end{aligned}$$

**Задача 2.** Период полураспада радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$  – 5730 лет. При археологических раскопках было найдено деревянное изделие, содержание  $^{14}\text{C}$  в котором составляет 83% от нормального. Каков возраст деревянного изделия?

*Дано:* Изотоп  $^{14}\text{C}$

$$\tau_{1/2} = 5730 \text{ лет.} \quad w(^{14}\text{C}) = 83\%$$

---

$\tau$  – ?

*Решение.* Радиоактивный распад – реакция первого порядка ( $n=1$ ). Период полураспада находится из выражения:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Откуда константа скорости равна:  $k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$

Возраст деревянного изделия находим из решения кинетического уравнения с учетом того, что массовая доля  $w(^{14}\text{C}) = 83\%$ , а начальная массовая доля  $w_0(^{14}\text{C}) = 100\%$ :

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{w_0}{w}$$

Откуда  $\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{w_0}{w} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{w_0}{w} = \frac{5730}{0.693} \ln \frac{100}{83} = 1540 \text{ лет}$

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{w_0}{w} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{w_0}{w} = \frac{5730}{\ln 2} \ln \frac{100}{72} = 2720 \text{ лет}$$

**Задача 3.** Установлено, что реакция второго порядка (один реагент) завершается на 75% за 92 мин при исходной концентрации

реагента 0.24 моль/л. Какое время потребуется, чтобы при тех же условиях концентрация реагента достигла 0.16 моль/л?

Дано:  $n=2$

$$C_0 = 0.24 \text{ моль/л} \quad C_2 = 0.16 \text{ моль/л}$$

$$\tau_1 = 92 \text{ мин.} \quad x_1 = 75\%$$

---

$\tau_2 - ?$

*Решение:* Сначала находим константу скорости по кинетическому уравнению для реакции второго порядка (с одним реагентом), учитывая, что за  $\tau_1 = 92$  мин прореагировало  $x_1 = 0.75 \cdot 0.24 = 0.18$  моль вещества и, следовательно,  $C_1 = C_0 - x_1 = 0.24 - 0.18 = 0.06$  моль/л:

$$k = \frac{1}{\tau_1} \left( \frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{92} \left( \frac{1}{0.06} - \frac{1}{0.24} \right) = 0.136 \text{ л / моль} \cdot \text{мин}$$

Затем определяем  $\tau_2$ :

$$k = \frac{1}{\tau_2} \left( \frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_0} \right)$$

$$\tau_2 = \frac{1}{k} \left( \frac{1}{C_2} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{0.136} \left( \frac{1}{0.16} - \frac{1}{0.24} \right) = 15.3 \text{ мин}$$

**Задача 4.** При повышении температуры на 10 градусов скорость некоторой реакции увеличивается в 3,6 раз. Во сколько раз увеличится скорость при повышении температуры на 20 градусов?

Дано:

$$\gamma = 3.6 \quad \Delta T = 20$$

---

$$\frac{v_2}{v_1} - ?$$

*Решение:* Согласно правила Вант-Гоффа:  $\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$

$$\frac{v_2}{v_1} = 3.6^{\frac{20}{10}} = 3.6^2 = 12.96$$

**Задача 5.** При повышении температуры от 17°C до 31°C скорость реакции увеличилась в 4 раза. Чему равен температурный коэффициент?

*Дано:*

$$\frac{v_2}{v_1} = 4 \quad T_1 = 17^\circ\text{C} \quad T_2 = 31^\circ\text{C}$$

---

$\gamma$ —?

*Решение:* 
$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Подставляем: 
$$12.96 = \gamma^{\frac{31-17}{10}}$$

Откуда: 
$$\gamma = \sqrt[1.4]{12.96} = 2.7$$

**Задача 6.** На сколько градусов необходимо повысить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 6 раз, если температурный коэффициент равен 3,2?

*Дано:*

$$\frac{v_2}{v_1} = 6 \quad \gamma = 3.2$$

---

$\Delta T$ —?

*Решение:* Согласно правила Вант-Гоффа: 
$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Прологарифмируем: 
$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{\Delta T}{10} \ln \gamma$$

Откуда: 
$$\Delta T = \frac{10 \ln \frac{v_2}{v_1}}{\ln \gamma}$$

Подставляем: 
$$\Delta T = \frac{10 \ln 6}{\ln 3.2} = 15.4$$

**Задача 7.** При температуре 15°C реакция протекает за 92 с., при температуре 30°C реакция протекает за 26 с. Чему равен температурный коэффициент?

Дано:

$$T_1 = 15^\circ\text{C} \quad \tau_1 = 92 \text{ с.}$$

$$T_2 = 30^\circ\text{C} \quad \tau_2 = 26 \text{ с.}$$

$\gamma$ —?

Решение: Согласно правила Вант-Гоффа:  $\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$ . Причем:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

Тогда: 
$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

Подставляем: 
$$\frac{92}{26} = \gamma^{\frac{30-15}{10}}$$

Откуда: 
$$\gamma = \sqrt[1,5]{3,5385} = 2,322$$

**Задача 8.** Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переходе от температуры  $-1.1^\circ\text{C}$  к температуре  $+2.2^\circ\text{C}$ . Рассчитайте энергию активации этой реакции.

Решение: Увеличение скорости гидролиза в 2 раза обусловлено увеличением константы скорости:  $k_2 = 2k_1$ . Энергию активации можно определить из уравнения Аррениуса:

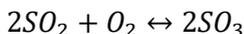
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2}$$

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

$$T_1 = t^\circ\text{C} + 273.15 = 272.05 \text{ К}, \quad T_2 = t^\circ\text{C} + 273.15 = 275.35 \text{ К:}$$

$$E_a = \frac{8,314 \cdot 272,05 \cdot 275,35}{(275,3 - 272,05)} \cdot \ln \frac{2k_1}{k_1} = 1.3 \cdot 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (130 \text{ кДж/моль})$$

**Задача 9.** Константа равновесия  $K_p$  реакции

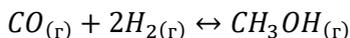


при  $T=950\text{К}$  равна  $1,062 \cdot 10^{-2}$ . Вычислите  $K_c$  для этой реакции.

*Решение:* От одной константы равновесия можно перейти к другой по формуле:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad \text{или} \quad K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}$$
$$\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1$$
$$K_c = 1,062 \cdot 10^{-2}(8,314 \cdot 950) = 83,88$$

**Задача 10.** Рассчитайте константу равновесия для реакции:



при  $T = 500 \text{ K}$ , если  $\Delta G_{500}^0(CO_{(г)}) = -155,41 \text{ кДж/моль}$  и  $\Delta G_{500}^0(CH_3OH_{(г)}) = -154,20 \text{ кДж/моль}$

*Решение:* Константу равновесия  $K$  можно рассчитать по уравнению изотермы:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

Откуда получаем:

$$K = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{RT}}$$

где  $\Delta G_{500}^0 = \Delta G_{500}^0(CH_3OH_{(г)}) - G_{500}^0(CO_{(г)})$

Подставляем численные значения:

$$\Delta G_{500}^0 = -154,20 - (-155,41) = 1,21 \text{ кДж}$$

$$K = e^{-\frac{1210}{8,314 \cdot 500}} = 6,09 \cdot 10^{-3}$$

### Задачи для самостоятельного решения

**Задача 1.** Период полураспада радиоактивного изотопа  $^{137}\text{Cs}$ , который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, – 29.7 лет. Через какое время количество этого изотопа составит 10% от исходного?

**Задача 2.** Изотоп иод-131, применяющийся для лечения некоторых опухолей, имеет период полураспада 8.1 сут. Какое время должно пройти, чтобы количество радиоактивного йода в организме больного уменьшилось в 100 раз?

**Задача 3.** Хлорид натрия-24 используют для изучения натриевого баланса живых организмов. Образец содержит 0.050 мг натрия-24. Через 24.9 часа содержание натрия-24 уменьшилось до 0.016 мг. Рассчитайте период полураспада натрия-24.

**Задача 4.** Период полураспада радиоактивного изотопа  $^{90}\text{Sr}$ , который попадает в атмосферу при ядерных испытаниях, – 28.1 лет. Предположим, что организм новорожденного ребенка поглотил 1.00 мг этого изотопа. Сколько стронция останется в организме через а) 18 лет, б) 70 лет, если считать, что он не выводится из организма?

**Задача 5.** Гидролиз некоторого гормона – реакция первого порядка с константой скорости  $0.125 \text{ лет}^{-1}$ . Чему станет равна концентрация 0.0100 М раствора гормона через 1 месяц? Рассчитайте период полураспада гормона.

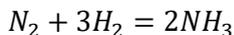
**Задача 6.** Реакция разложения  $\text{HI}_{(г)} = 1/2 \text{H}_{2(г)} + 1/2 \text{I}_{2(г)}$ , протекающая на золотой поверхности, является реакцией нулевого порядка. За 1 с. концентрация йодоводорода уменьшилась, с 0.335 М до 0.285 М. Рассчитайте константу скорости.

**Задача 7.** Реакция  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHNO}_2$  имеет второй порядок и константу скорости  $k = 39.1 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$  при  $0^\circ\text{C}$ . Был приготовлен раствор, содержащий 0.004 М нитроэтана (и столько же NaOH). Через какое время прореагирует 90% нитроэтана?

**Задача 8.** В реакции  $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{D}$  начальные концентрации веществ А и В равны, соответственно, 2.0 моль/л и 4.0 моль/л. Скорость реакции равна  $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$  при  $[\text{A}] = 1.2 \text{ моль/л}$ . Рассчитайте константу скорости реакции и скорость реакции при  $[\text{B}] = 1.3 \text{ моль/л}$ .

**Задача 9.** Пиролиз ацетальдегида в газовой фазе характеризуется энергией активации  $190 \text{ кДж/моль}$ . В присутствии катализатора - паров йода - энергия активации уменьшается до  $136 \text{ кДж/моль}$ . Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии паров йода при  $200^\circ\text{C}$ ?

**Задача 10.** Вычислите константу равновесия  $K_p$  реакции



при  $T=298\text{K}$ , если  $\Delta G_{298}^0(NH_3) = -16,64 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ .

### *Лабораторная работа № 4*

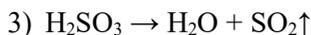
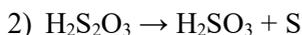
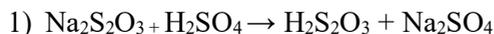
## **Зависимость скорости химической реакции от температуры**

**Цель:** Изучить влияние температуры на скорость реакции, рассчитать среднее значение температурного коэффициента реакции.

**Оборудование и реактивы:** Пипетки на 5 и 10 мл, пробирки, термометр, электрическая плитка, стакан на 200 мл; 0,5н  $Na_2S_2O_3$ ; 0,2н  $H_2SO_4$ ; дистиллированная вода.

### **Теоретическая часть**

Зависимость скорости химической реакции от температуры предлагается изучить на примере взаимодействия тиосульфата натрия с раствором серной кислоты. Эта реакция состоит из следующих стадий:



Скорость всего процесса определяется скоростью наиболее медленной второй реакции.

Так как разложение тиосерной кислоты сопровождается выделением эквивалентного количества коллоидной серы, то по плотности ее суспензии можно судить о количестве разложившейся  $H_2SO_4$ , и, следовательно, тиосульфата натрия.

В данной работе необходимо сравнить скорость разложения  $Na_2S_2O_3$  при одинаковых начальных концентрациях, но различных температурах.

Согласно, правила Вант-Гоффа:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}$$

где  $v_1$  – начальная скорость реакции (при температуре  $T_1$ ),  $v_2$  – скорость реакции после повышения температуры (при температуре  $T_2$ ),  $\Delta T = T_2 - T_1$  – разность температур,  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости.

Учитывая, что:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – время протекания реакции при  $T_1$  и  $T_2$  соответственно,  $v_2$  и  $v_1$  – скорости реакции при  $T_1$  и  $T_2$  соответственно.

Получаем формулу для расчета температурного коэффициента реакции:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}} \quad (2.35)$$

Значение энергии активации данной реакции можно рассчитать по интегральному уравнению Аррениуса:

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

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

Откуда:

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

Учитывая, что:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} \quad \text{и} \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

энергию активации можно рассчитать по формуле:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)} \cdot \ln \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad (2.36)$$

## Экспериментальная часть

### Порядок проведения работы:

1. В четыре пробирки налить по 10 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и в четыре другие пробирки по 5 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2. Все пробирки поместить в стакан с водой и через 5-7 минут, измерив температуру воды в стакане, слить содержимое одной пары пробирок с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и отсчитать время до начала помутнения.

3. Далее добавить в стакан немного горячей воды так, чтобы температура воды в стакане увеличилась примерно на 10 градусов. Вновь выдержать растворы при данной температуре 5-7 мин, и слить содержимое второй пары пробирок с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , отметить время до начала помутнения. Опыт с последней парой пробирок провести примерно на 30 градусов выше первоначальной.

4. Результаты записать в таблицу:

№	объем растворов, мл		$t^\circ\text{C}$	Время от начала отсчета до помутнения, $\tau$ , с.	$V_{\text{усл}} = \frac{1}{\tau}$
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$			
1	10	5			
2	10	5			
3	10	5			
4	10	5			

5. Рассчитайте условную скорость реакции разложения  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Постройте график зависимости условной скорости ( $V_{\text{усл}}$ ) данной реакции от температуры.

6. Рассчитайте значение температурного коэффициента данной реакции по уравнению (2.35) для каждой пары экспериментально полученных значений времени протекания реакции и температуры. Исходя из полученных данных, далее необходимо рассчитать среднее значение температурного коэффициента реакции.

7. Рассчитайте значение энергии активации данной реакции по уравнению (2.36).

8. Записать вывод.

## Лабораторная работа № 5

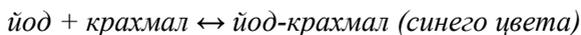
### Влияние температуры на смещение химического равновесия

**Цель работы:** Определить влияние температуры на смещение химического равновесия обратимой реакции взаимодействия йода с крахмалом.

**Оборудование и реактивы:** Мерные цилиндры, бюретка, пипетки, пробирки, термометр, электрическая плитка, стаканы; истиллированная вода; Крахмал; 0,1н р-р йода, термометр.

#### Теоретическая часть

При протекании реакции взаимодействия йода с крахмалом образуется синее вещество сложного состава (соединение включения):



В данной работе предлагается экспериментально определить в сторону какой реакции смещается равновесие при нагревании: в сторону прямой реакции или в сторону обратной. Также, основываясь на правиле смещения химического равновесия Ле-Шателье, необходимо сделать вывод экзотермической или эндотермической является реакция взаимодействия йода с крахмалом.

#### Экспериментальная часть

##### Порядок проведения работы:

1. В стаканчик налить 8-10 мл раствора крахмала и добавить 3-4 капли 0,1н раствора йода.
2. Полученный раствор разлить в две пробирки. Одну пробирку оставить для сравнения.
3. Вторую пробирку опустить в стаканчик с водой и нагреть на электрической плитке. Затем вынуть и охладить.

4. Записать наблюдения и объяснить, что происходит при нагревании и охлаждении раствора.

5. Записать вывод. Экзотермической или эндотермической является реакция взаимодействия йода с крахмалом?

### Контрольные вопросы

1. Что понимается под скоростью химической реакции?
2. Как изменяется скорость реакции во времени? Как рассчитывается истинная или мгновенная скорость реакции?
3. Какие факторы влияют на скорость реакции?
4. В чем заключается закон действия масс Гульдберга и Вааге?
5. Как определяются порядок и молекулярность реакции?
6. Каков физический смысл константы скорости? От каких факторов она зависит?
7. Что такое время полупревращения?
8. Какие реакции относятся к реакциям нулевого порядка?
9. Какие реакции относятся к реакциям первого порядка? Как рассчитываются константа скорости и время полупревращения (период полураспада) реакции первого порядка?
10. Как рассчитываются константа скорости и время полупревращения реакции второго порядка?
11. Как рассчитываются константа скорости и время полупревращения реакции третьего порядка?
12. Как влияет температура на скорость реакции? Сформулируйте правило Вант-Гоффа
13. Почему при повышении температуры скорость реакций возрастает?
14. Что такое энергия активации? Как и для чего ее определяют?
15. Что такое катализ, катализатор?
16. В чем заключается механизм действия катализатора?
17. Почему катализаторы не влияют на смещение равновесия?
18. Как рассчитывается увеличение скорости реакции при использовании катализатора?

19. Какие вещества называются ингибиторами? Где они применяются?

20. Каков физический смысл константы равновесия? Какие факторы влияют на величину константы равновесия?

21. Как связана константа равновесия процесса с изменением изобарно-изотермического потенциала реакции?

22. Сформулируйте принцип смещения химического равновесия Ле Шателье – Брауна.

23. В сторону какой реакции смещается равновесие обратимой реакции при повышении температуры?

24. В сторону какой реакции смещается равновесие обратимой реакции при повышении давления?

25. Какие реакции являются сложными? Как их классифицируют?

26. Какие реакции называются сопряженными? Какова их роль в биологических системах?

27. Какие реакции называются цепными? Каковы их особенности?

28. Как образуются активные частицы?

29. Какие реакции называются фотохимическими? Какими количественными закономерностями описываются эти процессы?

30. Из каких стадий состоит фотохимический процесс?

31. В чем сущность закона Гротгуса? В чем сущность фотосинтеза? Какова роль хлорофилла в этом процессе?

32. Как количество прореагировавшего при фотосинтезе вещества зависит от мощности света и от времени облучения растения?

33. В чем сущность закона фотохимической эквивалентности Штарка–Эйнштейна?

34. Что такое квантовый выход? Как он определяется?

## ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ. РАСТВОРЫ

### 3.1 Правило фаз Гиббса

При изменении внешних параметров (давления и температуры) вещество может переходить из одной фазы в другую. Эти переходы, совершающиеся при постоянной температуре, называют фазовыми переходами первого рода. К ним относятся: плавление, кристаллизация, испарение, конденсация, возгонка, сублимация. Если в гетерогенной системе нет химических взаимодействий, а возможны лишь фазовые переходы, то при постоянных температуре и давлении в системе существует т.н. *фазовое равновесие*.

Условием фазового равновесия является равенство химического потенциала данного компонента во всех фазах системы. Например, условием равновесия между жидкостью и ее паром можно записать:

$$\mu_i(\text{ж}) = \mu_i(\text{п}) \quad (3.1)$$

Фазовое равновесие характеризуется некоторым числом фаз, компонентов и числом степеней термодинамической свободы системы.

*Число степеней свободы* характеризует вариантность системы, т.е. число независимых переменных системы (температура, давление, концентрации компонентов системы), которые могут быть одновременно произвольно изменены в некоторых пределах без изменения числа и вида фаз в системе.

Число степеней свободы гетерогенной термодинамической системы, находящейся в состоянии фазового равновесия, определяется *правилом фаз* Дж. Гиббса:

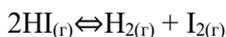
*Число степеней свободы равновесной термодинамической системы (С) равно числу независимых компонентов системы минус число фаз плюс число внешних факторов, влияющих на равновесие.*

Для системы, на которую влияют только температура и давление, можно записать:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (3.2)$$

где  $\Phi$  – число фаз, одновременно находящихся в равновесии в системе;  $K$  – число независимых компонентов системы, равное числу компонентов минус число уравнений, связывающих их концентрации, т. е. *число независимых компонентов – это минимальное число веществ, из которых можно построить систему.*

**Пример:** Система задаётся напуском произвольного количества HI(г). В системе идёт реакция:



Таким образом, в состоянии равновесия в системе находятся 3 вещества.

В этом случае появляется два дополнительных уравнения:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$
$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2]$$

Тогда число независимых компонентов системы равно:

$$K = 3 - 2 = 1$$

Если на равновесие в системе, кроме температуры и давления, могут влиять и другие внешние факторы, например, электрическое и магнитное поля, поле тяготения и т. п., то в уравнении число внешних факторов будет больше 2-х.

Из правила фаз следует, что число степеней свободы увеличивается с увеличением числа компонентов системы и уменьшается с увеличением числа фаз в системе. Когда число степеней свободы  $C=0$  в равновесии находится наибольшее число

фаз для данной системы. Таким образом, максимальное число фаз, которые могут одновременно существовать в системе равно:

$$\Phi_{\max} = K + 2 \quad (3.3)$$

Например, число возможных фаз для S равно 4, т.к. S имеет две кристаллические модификации: твердая ромбическая сера и твердая моноклинная (термически более устойчивая). Однако одновременно существовать могут только 3 фазы:

$$\Phi_{\max} = 1 + 2 = 3$$

Гетерогенные системы принято классифицировать по числу компонентов (одно-, двухкомпонентные и т.д.), а также по числу фаз (одно-, двухфазные и т.д.) и числу степеней свободы (безвариантные, моно-, бивариантные и т.д.).

Графическую зависимость состояния гетерогенной системы от внешних условий называют *диаграммой состояния*. Ее анализ позволяет определить число фаз в системе в данных условиях, границы их существования, характер взаимодействия компонентов.

## 3.2 Фазовые равновесия

### в однокомпонентных системах

Рассмотрим диаграмму состояния воды (рис. 3.1). На диаграмме состояния воды можно выделить: однофазные области, соответствующие фазам льда, жидкой воды и пара воды; двухфазные области – это линии *OB* (линия плавления или кристаллизации), *OK* (линия парообразования или конденсации), *OA* (линия возгонки или сублимации); трехфазная область – тройная точка *O*, отвечающая равновесию между тремя фазами воды.

Необходимо отметить, что линия *OB* в верхней части (при высоких давлениях) изменяет свой наклон, так как появляются новые кристаллические фазы, плотность которых, в отличие от обычного льда, выше, чем у воды.

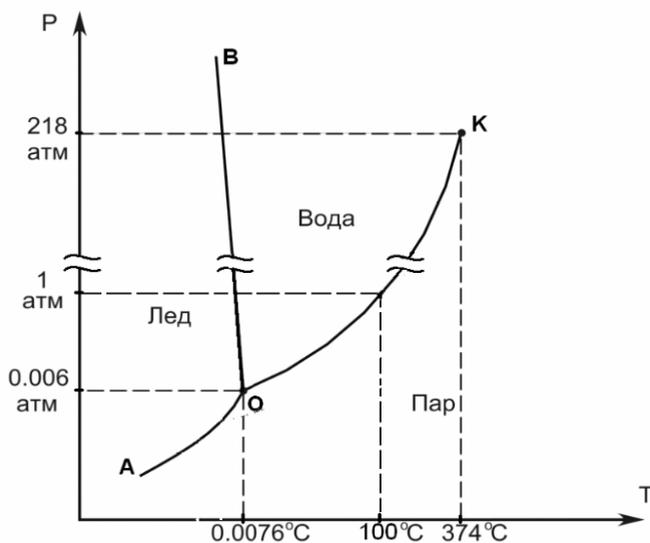


Рис. 3.1. Диаграмма состояния воды

Точка  $K$  на диаграмме – это критическая точка ( $T_{кр} = 607.46 \text{ К}$ ,  $P_{кр} = 19.5 \text{ МПа}$ ). Выше критической температуры газ и жидкость не могут существовать как отдельные фазы (исчезает различие между газом и жидкостью).

Любая точка фазовой диаграммы, характеризующая состояние и условия существования системы, называется **фигуративной**.

Определим число степеней свободы для различных возможных состояний воды, предполагая нахождение фигуративной точки на различных участках диаграммы.

Для **однофазной области** (пространство внутри  $AOB$ ,  $ВОК$ ,  $АОК$ ) число степеней свободы системы равно:

$$C = 1 - 1 + 2 = 2 \quad (\text{система бивариантна})$$

Это означает, что в известных пределах можно одновременно и независимо изменять и температуру и давление, и это не вызовет изменения числа и вида фаз в системе

Для двухфазной системы (линии  $OB$ ,  $OK$ ,  $AO$ ) число степеней свободы равно одному (система моновариантна):

$$C = 1 - 2 + 2 = 1$$

Это означает, что в известных пределах можно независимо изменять или только температуру или только давление. Если мы изменяем температуру, то давление должно быть строго определенным и наоборот. т.е. для каждого значения температуры имеется только одно значение давления, при котором система двухфазна.

В тройной точке  $O$  система трехфазна и число степеней свободы равно:

$$C = 1 - 3 + 2 = 0 \quad (\text{система безвариантна})$$

Это означает, что три фазы могут находиться в равновесии лишь при строго определенных условиях, при давлении  $P = 6.1 \text{ кПа}$  ( $0,006 \text{ атм.}$ ) и температуре  $T = 273,1576 \text{ К}$  ( $0,0076^\circ\text{C}$ ).

Наклон кривых на диаграмме состояния позволяет объяснить уравнение Клапейрона–Клаузиуса, характеризующее влияние давления на температуру фазового перехода:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} \Delta V_{\text{ф.п.}}} \quad (3.4)$$

Здесь  $\Delta V_{\text{ф.п.}}$  – изменение молярного объема вещества при фазовом переходе;  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  – молярная теплота фазового перехода;  $T_{\text{ф.п.}}$  – температура фазового перехода.

При плавлении вещества происходит, как правило, увеличение молярного объема вещества, исключением являются вода и висмут. При плавлении воды молярный объем уменьшается ( $\Delta V < 0$ ), т.к. плотность жидкой воды больше (наибольшая плотность воды при  $t=4^\circ\text{C}$ ), чем плотность льда. Плотность жидкого висмута также больше его плотности в твердом состоянии. Поэтому при плавлении воды или висмута:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}} \Delta V_{\text{пл.}}}$$
$$\Delta H_{\text{пл.}} > 0 \quad \text{и} \quad \Delta V_{\text{пл.}} < 0$$

$$\frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}} \Delta V_{\text{пл.}}} < 0 \quad \rightarrow \quad \frac{dP}{dT} < 0$$

Это означает, что увеличение давления приводит к понижению температуры плавления (воду и висмут относят поэтому к т.н. *аномальным веществам*). Для всех остальных веществ (т.н. *нормальные вещества*)  $\Delta V_{\text{пл.}} > 0$  и, согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления.

**При испарении или возгонке** всегда происходит увеличение молярного объема вещества, т.е.  $\Delta V$  всегда больше нуля. Поэтому кривые испарения и возгонки всегда наклонены вправо, т. е. с повышением температуры давление насыщенного пара всегда увеличивается.

Поскольку молярный объем газа много больше молярного объема того же вещества в жидком или твердом агрегатном состоянии ( $V_{\text{г}} \gg V_{\text{ж}}$ ,  $V_{\text{г}} \gg V_{\text{т}}$ ), уравнение (3.4) для частных случаев испарения и возгонки записывается:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}} V_{\text{г}}} \quad (3.5)$$

Согласно уравнения состояния для 1-го моль идеального газа  $PV = RT$ , объем 1-го моль идеального газа равно отношению:

$V = \frac{RT}{P}$ . Подставляем данное отношение в уравнение (3.5):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}} P}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{dP}{PdT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2} \quad (3.6)$$

Для многих веществ молярная теплота испарения или возгонки постоянна в большом интервале температур; в этом случае уравнение (3.6) можно проинтегрировать:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.7)$$

Данное уравнение позволяет рассчитать давление насыщенного пара над жидкостью или твердым веществом при любой температуре.

### 3.3 Фазовые равновесия в двухкомпонентных конденсированных системах

В конденсированных системах роль давления невелика. Поэтому для конденсированных систем правило фаз записывается:

$$C = K - \Phi + 1 \quad (3.8)$$

Рассмотрим наиболее простую диаграмму плавкости (рис. 3.2), когда компоненты *A* и *B* полностью растворяются в жидком состоянии, образуя жидкий расплав, и не растворяются в твердом состоянии (не образуются ни твердые растворы, ни химические соединения). К диаграммам плавкости такого типа относятся, например системы Sn-Pb, Zn-Cd и др.

Диаграмма плавкости разделена на четыре участка: *L* (расплав), *L + S<sub>A</sub>* (расплав + кристаллы вещества *A*), *L + S<sub>B</sub>* (расплав + кристаллы вещества *B*), *S<sub>A</sub> + S<sub>B</sub>* (кристаллы вещества *A* + кристаллы вещества *B*).

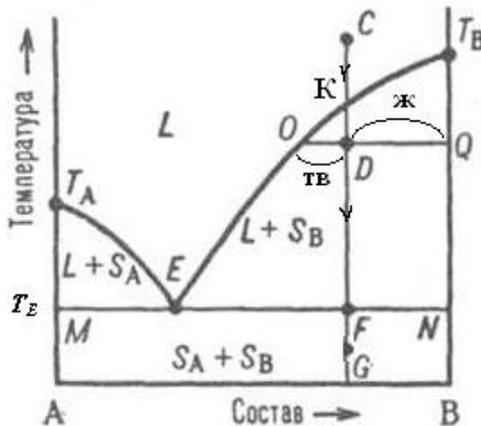


Рис. 3.2. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы *A-B* (диаграмма состояния системы с простой эвтектикой).

*L* – жидкий расплав; *S<sub>B</sub>* – кристаллы *B*; *S<sub>A</sub>* – кристаллы *A*;

*T<sub>A</sub>* – температура кристаллизации вещества *A*;

*T<sub>B</sub>* – температура кристаллизации вещества *B*.

Линии  $T_{AE}$  и  $T_{BE}$  на фазовой диаграмме, отделяющие жидкий расплав от системы, в которой присутствуют твердые фазы, называются линиями *ликвидуса* или *линиями начала кристаллизации*.

Линия  $MN$ , отделяющая полностью твердофазную систему от системы, в которой присутствуют жидкие фазы, называется линией *солидуса* или *линией конца кристаллизации*. Ниже линии *солидуса* в системе находится механическая смесь кристаллов  $A$  и  $B$ .

Точка пересечения линий ликвидуса  $T_{AE}$  и  $T_{BE}$  называется *эвтектической точкой E*. Она показывает температуру  $T_E$  и состав расплава, который одновременно находится в равновесии с кристаллами вещества  $A$  и вещества  $B$ . Расплав, соответствующий точке  $E$ , называется *эвтектическим расплавом* (эвтектической смесью или эвтектикой). Он имеет минимальную температуру замерзания ( $T_E$ ).

Рассмотрим процесс охлаждения жидкого расплава, заданного фигуративной точкой  $C$  на диаграмме. В точке  $C$  в системе находится 1 фаза (жидкий расплав) и число степеней свободы системы равно:

$$K=2 \quad \Phi=1 \quad C=2-1+1=2 \quad (\text{система бивариантна})$$

Это означает, что в некоторых пределах можно менять и температуру и состав расплава и это не вызовет изменения числа и вида фаз в системе.

При охлаждении жидкого расплава фигуративная точка системы движется вниз по прямой. В точке  $K$  из расплава начинают выпадать первые кристаллы компонента  $B$ . Система становится двухфазной. При дальнейшем охлаждении до точки  $D$  из жидкого расплава продолжают выпадать кристаллы компонента  $B$ . Система остается двухфазной. В точке  $D$  как и в точке  $K$  в системе число степеней свободы равно:

$$K=2 \quad \Phi=2 \quad C=2-2+1=1 \quad (\text{система моновариантна})$$

Это означает, что в некоторых пределах можно менять только температуру, состав же жидкого расплава будет строго определенным. Чтобы определить состава расплава например, в фигуративной точке **D**, через нее проводят горизонтальную линию **OQ**, которая называется *коннодой (нодой)*. По точкам **O** и **Q** определяют температуру и состав равновесных фаз. Точка **Q** определяет состав твердой фазы (100% кристаллы **B**), точка **O** – состав расплава (жидкой фазы).

Массы фаз, которые находятся в равновесии (например, в фигуративной точке **D**), определяются *правилом рычага*:

$$\frac{m(\text{жидкой фазы})}{m(\text{твердой фазы})} = \frac{|DQ|}{|OD|} \quad (3.9)$$

В точке **F** заканчивается кристаллизация компонента **B** и начинается (и заканчивается) кристаллизация компонента **A**. Система становится трёхфазной (в системе находятся жидкий расплав и две твердые фазы **A** и **B**). Состав жидкого расплава характеризуется точкой **E**. Число степеней свободы системы равно:

$$K=2 \quad \Phi=3 \quad C=2-3+1=0 \quad (\text{система безвариантна})$$

Это означает, что нельзя изменить ни температуру, ни состав системы без изменения числа и вида фаз в системе. Если изменить температуру или состав системы, то при этом изменится число и вид фаз в системе. Необходимо отметить, что пока в системе имеются три фазы, в равновесной смеси поддерживается эвтектическая температура  $T_E$ .

В точке **G** (*ниже линии солидуса*) в системе находятся только две твердые фазы: кристаллы **B** и кристаллы **A**. Число степеней свободы системы равно:

$$K=2 \quad \Phi=2 \quad C=2-2+1=1 \quad (\text{система моновариантна})$$

Это означает, что в некоторых пределах можно менять только температуру, состав же вообще перестал быть переменным (в системе находятся 100% кристаллы **A** и 100% кристаллы **B**).

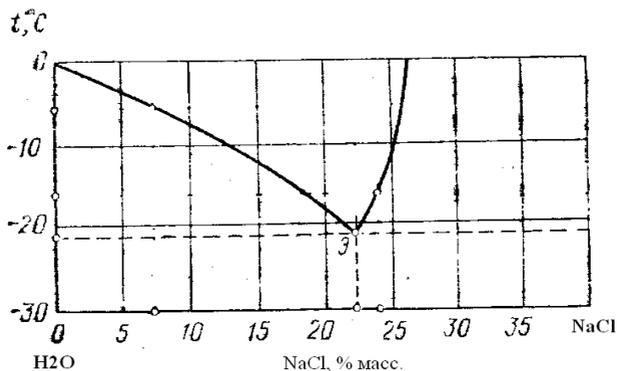


Рис. 3.3 Диаграмма состояния системы вода – хлорид натрия

Линия **SKOE** называется путь кристаллизации. Она показывает изменение состава жидкой фазы от начала процесса охлаждения расплава до её исчезновения.

Диаграммы состояния системы с эвтектикой характерны и для растворов (рис. 3.3).

При смешении льда и снега (температура плавления 273K или 0°C) с кристаллами NaCl лёд начинает таять, соль растворяется в воде, и образуется трёхфазная система, состоящая из льда, кристаллов NaCl и раствора NaCl.

Число степеней свободы системы равно:

$$K = 2 \quad \Phi = 3 \quad C = 2 - 3 + 1 = 0 \quad (\text{система безвариантна})$$

Эти три фазы могут сосуществовать одновременно при определенных условиях: при эвтектической температуре -21,2°C и составе раствора 23,1% NaCl (состав характеризуется эвтектической точкой Э на диаграмме). И пока в системе будут три фазы, в равновесной смеси поддерживается температура -21,2°C. На этом принципе основано применение охлаждающих смесей.

### 3.4 Метод термического анализа

Построение диаграмм фазового состояния конденсированных систем проводят на основе физико-химического анализа. В результате эксперимента определяют температуры кристаллизации чистых веществ (А и В) и температуры начала кристаллизации расплавов компонентов А и В различного состава.

Кривые, отображающие зависимости температуры системы от времени её охлаждения, называются **кривыми охлаждения**, которые выполняют в координатах «температура – время». Обычно экспериментально снимают кривые охлаждения для 10–12 расплавов или растворов различного состава. Изменения температуры системы через определенные промежутки времени фиксируются термодатчиками или при помощи **термопары**, которая предварительно калибруется.

Построение и анализ фазовых диаграмм базируются на двух основных эмпирических принципах, сформулированных одним из творцов физико-химического анализа Н.С. Курнаковым.

**Принцип непрерывности.** При непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных фаз и всей системы в целом изменяются непрерывно, если в системе не появляются или не исчезают фазы. При появлении новых или исчезновении существовавших фаз свойства системы как целого изменяются скачком.

**Принцип соответствия.** Каждому сочетанию фаз в равновесной системе на диаграмме состояния отвечает определенный геометрический образ: поверхность, линия, точка. Путем геометрического исследования фазовых диаграмм определяют число, химическую природу и границы существования фаз в равновесных системах, образованных одним, двумя или несколькими компонентами.

Принцип построения диаграммы плавкости представлен на рис. 3.4. По экспериментально полученной серии кривых охлаждения, на

основе принципа соответствия, строят диаграмму плавкости исследуемой системы, откладывая по оси ординат температуры плавления чистых веществ и их смесей, а по оси абсцисс – состав в массовых процентах одного из компонентов, например В.

Горизонтальный участок указывает на начало фазового превращения чистого вещества А (кривая слева) или В (кривая справа). Размер горизонтального участка на кривых охлаждения, то есть длительность температурной остановки, **зависит от количества вещества** в ячейке прибора и от **скорости охлаждения системы** – скорости отвода теплоты.

Кривые равновесного охлаждения расплавов двух веществ А и В, различного состава (кривые 1,2 и 3,4) **имеют более сложную форму**. Вид кривых может быть линейным, выпуклым или вогнутым, в зависимости от типа жидкого расплава.

При достижении **эвтектической температуры** (точка Е на рис. 3.4) образуется горизонтальная площадка, так как **кристаллизуются одновременно оба компонента** расплава и температура в системе **остается постоянной**. В момент исчезновения последней капли жидкости (точка Е) температура вновь плавно понижается, так как с этого момента потеря теплоты в окружающую среду уже ничем не компенсируется.

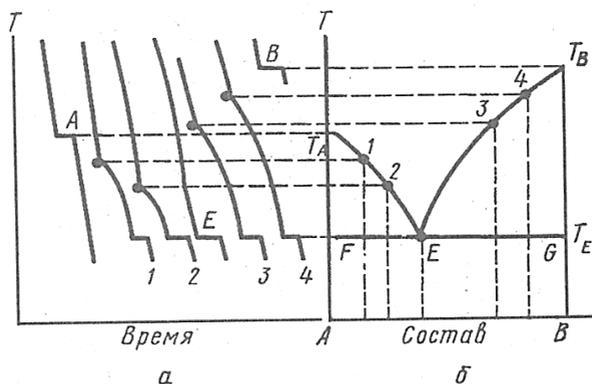


Рис. 3.4. Построение диаграммы плавкости (б) бинарной системы с простой эвтектикой по кривым охлаждения (а)

**Расплав эвтектического состава** (кривая между 2 и 3) имеет вид кривой охлаждения подобно чистым компонентам А или В, с появлением горизонтального участка при эвтектической температуре ( $T_E$ ).

Выделяют температуру эвтектики и, соединяя температурные остановки при  $T_E$ , определяют положение и вид линии солидуса. Через температуры фазовых превращений индивидуальных веществ и их смесей проводят кривые ликвидуса  $T_{AE}$  и  $T_{BE}$ .

### 3.5 Общая характеристика растворов

*Раствор – это однородная гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения её свойств.*

Раствор может быть твердым, жидким и газообразным. Компоненты раствора разделяют на растворитель и растворенное вещество. Растворителем, как правило, считают компонент, присутствующий в растворе в преобладающем количестве. Если одним из компонентов раствора является жидкое в чистом виде вещество, а остальные – твердые вещества либо газы, то растворителем считают жидкость.

Образование раствора является сложным физико-химическим процессом. Компоненты раствора взаимодействуют между собой по различным типам взаимодействия: Ван-дер-Ваальсового (во всех случаях), ион-дипольного (в растворах электролитов в полярных растворителях), специфических взаимодействий (образование водородных или донорно-акцепторных связей). Учет всех этих взаимодействий представляет собой очень сложную задачу. Очевидно, что чем больше концентрация раствора, тем интенсивнее взаимодействие частиц, тем сложнее структура раствора.

Количественные теории разработаны только для идеальных растворов, к которым можно отнести газовые растворы и растворы

неполярных жидкостей, в которых энергия взаимодействия разнородных частиц  $E_{A-B}$  близка к энергиям взаимодействия одинаковых частиц  $E_{A-A}$  и  $E_{B-B}$ . Идеальными можно считать также бесконечно разбавленные растворы, в которых можно пренебречь взаимодействием частиц растворителя и растворенного вещества между собой. Свойства таких растворов зависят только от концентрации растворенного вещества, и не зависят от его природы.

Состав раствора выражают с помощью концентрации. Наиболее распространенные концентрации:

*Массовая доля*  $\omega$  вещества – отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m_{B-ва}}{m_{B-ва} + m_{р-ля}} \quad (3.10)$$

где  $m_{B-ва}$  – масса растворенного вещества;  $m_{р-ля}$  – масса растворителя.

*Молярная доля вещества*  $X_B$  – это отношение количества молей данного вещества к общему количеству молей всех компонентов в растворе:

$$X_B = \frac{n_B}{n_B + n_{р-ля}} \quad (3.11)$$

где  $n_B$  – количество молей растворенного вещества;  $n_{р-ля}$  – количество молей растворителя.

Сумма молярных долей растворенного вещества и растворителя равна:

$$X_B + X_{р-ля} = 1 \quad (3.12)$$

*Молярная концентрация* (молярность раствора)  $C$  – это количество молей растворенного вещества, содержащееся в одном литре раствора:

$$C = \frac{n_B}{V_{р-ра}} \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{л}} \right] \quad (3.13)$$

где  $n_B$  – количество молей растворенного вещества,  $V_{р-ра}$  – объем раствора.

*Эквивалентная концентрация* (нормальность раствора)  $C_n$  – число молей эквивалентов растворенного вещества  $n_{\text{э.кв.}}$  (равное числу молей  $n_b$ , умноженному на фактор эквивалентности  $f$ ) в одном литре раствора.

$$C_n = \frac{n_{\text{э.кв.}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{f \cdot n_b}{V_{\text{р-ра}}} = f \cdot C \quad \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right] \quad (3.14)$$

*Моляльная концентрация* (моляльность раствора)  $C_m$  – это число молей растворенного вещества в одном килограмме растворителя:

$$C_m = \frac{n_b}{m_{\text{р-ля}}} \quad \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \right] \quad (3.15)$$

где  $n_b$  – количество молей растворенного вещества;  $m_{\text{р-ля}}$  – масса растворителя, кг.

*Растворимость (P)* – концентрация компонента в *насыщенном* растворе.

### 3.6 Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях зависит от ряда факторов: природы газа и жидкости, давления, температуры, концентрации растворенных в жидкости веществ.

Наибольшее влияние на растворимость газов в жидкостях оказывает природа веществ. Газы, молекулы которых неполярны, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях – и наоборот.

Растворение газов в жидкости сопровождается существенным уменьшением объема системы. Поэтому, согласно правила Ле Шателье – Брауна, с увеличением давления растворимость газов увеличивается. Зависимость растворимости газов от давления выражается законом Генри – Дальтона:

*Растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.*

$$C = k_{\Gamma} \cdot P \quad (3.16)$$

где  $C$  – концентрация газа в жидкости,  $k_{\Gamma}$  – коэффициент Генри, зависящий от природы газа, растворителя и температуры.

Закон Генри – Дальтона справедлив только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными. Газы, способные к специфическому взаимодействию с растворителем, данному закону не подчиняются.

При растворении газа в жидкости теплота, как правило, выделяется ( $\overline{\Delta H} < 0$ ), поэтому с повышением температуры растворимость газа уменьшается, согласно правила Ле Шателье – Брауна. Однако иногда газы растворяются с поглощением теплоты. Это имеет место, например, при растворении благородных газов в некоторых органических растворителях. В этом случае, с повышением температуры растворимость газа увеличивается.

Растворимость газов в жидкости сильно зависит от концентрации других растворенных веществ. Изучая растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов, русский врач физиолог И. М. Сеченов (1829–1905) установил следующую закономерность (закон Сеченова):

*Растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается, происходит высаливание газов.*

Математическое выражение закона Сеченова имеет вид:

$$\ln \frac{\chi_0}{\chi} = k_c \cdot c_{\text{эл}} \quad (3.17)$$

где  $\chi_0$  и  $\chi$  – растворимость газа, выраженная в молярных долях, в чистом растворителе и растворе электролита с концентрацией  $c_{\text{эл}}$ ;  $k_c$  – константа Сеченова, зависящая от природы газа, растворителя и температуры.

Одной из причин, приводящих к уменьшению растворимости газов в присутствии электролитов, является гидратация (сольватация) ионов электролитов молекулами растворителя. В

результате этого процесса уменьшается число свободных молекул растворителя, а следовательно, понижается его растворяющая способность.

В соответствии с законом Сеченова не только электролиты, но и белки, липиды и другие вещества, содержание которых в крови может меняться в некоторых пределах, оказывают существенное влияние на растворимость кислорода и углекислого газа в крови.

Аномально высокая растворимость газов в жидкостях обычно обуславливается их специфическим взаимодействием с растворителем – образованием химического соединения (например, для аммиака) или диссоциацией в растворе на ионы (например, для хлороводорода).

### **3.7 Взаимная растворимость жидкостей**

В зависимости от взаимной растворимости друг в друге жидкости можно разделить на три типа:

1. Неограниченно растворяющиеся друг с другом с образованием гомогенных систем (вода – этиловый спирт, бензол – толуол).

2. Практически не растворяющиеся друг в друге (вода – ртуть, вода – бензол).

3. Ограниченно растворяющиеся (вода – фенол, вода – никотин, вода – анилин). Это явление впервые подробно изучено русским физико-химиком В. Ф. Алексеевым.

При ограниченной взаимной растворимости две жидкости образуют раствор в определенной области концентраций и температур. При иных условиях система расслаивается на два разных слоя.

Зависимость концентрации растворов от температуры принято изображать графически с помощью диаграммы взаимной растворимости. Например, для системы анилин-вода диаграмма приведена на рис. 3.5.

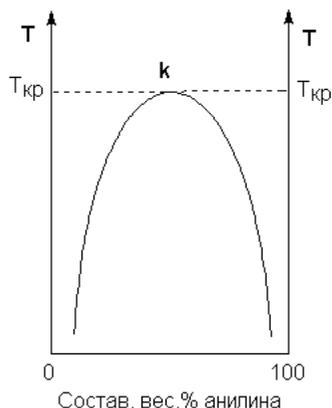


Рис. 3.5 Диаграмма растворимости системы анилин – вода

Область под кривой – это область расслаивания жидкостей. Повышение температуры приводит к увеличению концентрации каждого из растворов (увеличению взаимной растворимости), и при некоторой температуре, называемой критической температурой расслоения ( $T_{кр}$  на рис. 3.5) взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной. Система анилин – вода относится к т.н. системам с верхней критической температурой расслоения; существуют также и системы, для которых повышение температуры приводит к уменьшению взаимной растворимости компонентов.

### 3.8 Растворимость твердых веществ в жидкостях

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой веществ и, как правило, существенно зависит от температуры; сведения о растворимости твердых тел целиком основаны на опытных данных. Качественным обобщением экспериментальных данных по растворимости является принцип "подобное в подобном": полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот.

Зависимость растворимости  $P$  от температуры обычно изображают графически в виде кривых растворимости (рис. 3.6).

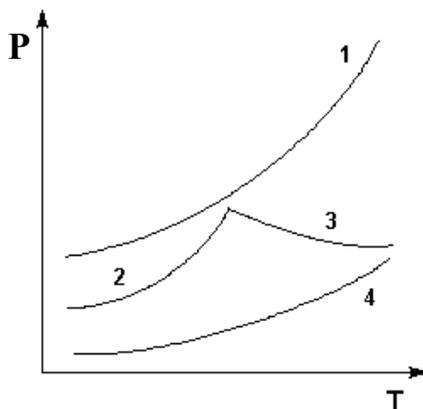


Рис. 3.6. Кривые растворимости некоторых солей в воде.  
 1 –  $KNO_3$ , 2 –  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , 3 –  $Na_2SO_4$ , 4 –  $Ba(NO_3)_2$

Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть как положительной, так и отрицательной, растворимость при увеличении температуры может увеличиваться либо уменьшаться (согласно принципу Ле Шателье – Брауна).

### 3.9 Неограниченно смешивающиеся летучие жидкости.

#### Равновесие жидкость-пар.

При смешивании компонентов идеального раствора тепловой эффект отсутствует и объем смеси не изменяется.

Для идеальных растворов летучих веществ, справедлив закон Рауля (французский химик Франсуа Рауль, 1887 г.):

*При постоянной температуре парциальное давление  $i$ -го компонента ( $p_i$ ) над раствором прямо пропорционально его концентрации в растворе:*

$$p_i = p_i^0 \chi_i \quad (3.18)$$

где  $p_i^0$  – давление пара чистого жидкого  $i$ -го компонента;  $\chi_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента в растворе.

Согласно закону Дальтона общее давление пара  $P$  над раствором равно сумме парциальных давлений его компонентов:

$$P = p_1 + p_2 = p_1^0 \chi_1 + p_2^0 \chi_2 \quad (3.19)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  – парциальные давления компонентов раствора;  $p_1^0$  и  $p_2^0$  – давления пара над чистыми жидкими компонентами 1 и 2 соответственно;  $\chi_1$  и  $\chi_2$  – молярные доли компонентов в растворе.

Таким образом, для идеальных растворов *общее давление пара является линейной функцией состава раствора*, выраженного в молярных долях (см. рис. 3.7).

Насыщенный пар находится в динамическом равновесии с жидкостью. С увеличением температуры давление насыщенного пара увеличивается. Когда давление насыщенного пара, становится равным внешнему атмосферному давлению, жидкость начинает кипеть (при этом мельчайшие пузырьки пара, находящиеся внутри жидкости, начинают интенсивно увеличиваться в размерах и всплывать на поверхность).

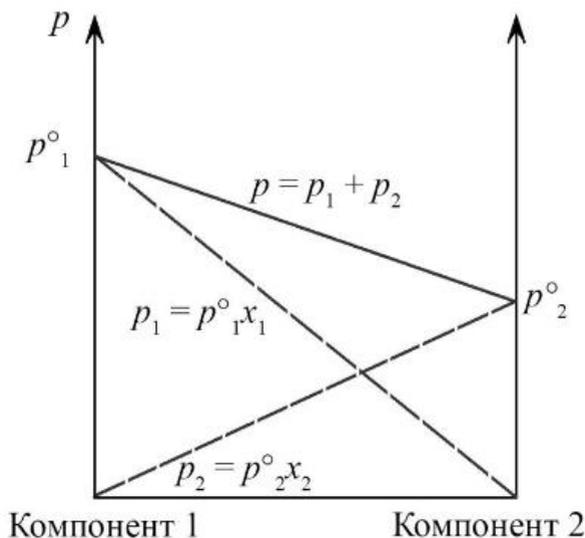


Рис. 3.7. Изотермы парциального давления компонентов и общего давления для идеальных растворов.

( $p_1$ ,  $p_2$  – парциальные давления компонентов 1 и 2 соответственно)

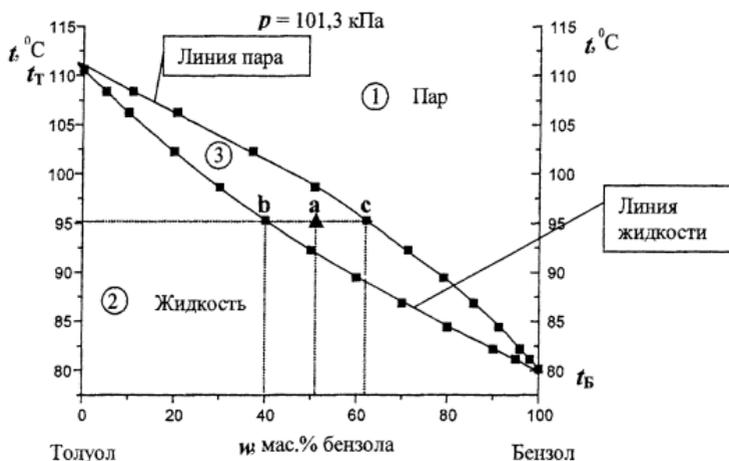


Рис. 3.8 Диаграмма состав – температура кипения для смеси бензола и толуола  
 ( $t_{\text{Б}}$  – температура кипения чистого бензола;  
 $t_{\text{T}}$  – температура кипения чистого толуола)

Рассмотрим диаграмму *состав – температура кипения* при постоянном давлении (рис. 3.8). Она содержит две кривые – линию жидкости и линию пара. Линия жидкости (нижняя линия) – показывает зависимость температуры кипения жидкого раствора от его состава. Линия пара (верхняя линия) – показывает зависимость температуры конденсации насыщенного пара от состава паровой смеси.

Линии жидкости и пара делят диаграмму на три поля:

Поле (1) – область пара. Поле (2) – область жидкого раствора. Поле (3) – область сосуществования кипящей жидкости (жидкого раствора) и равновесного с ней пара.

Рассмотрим состояние системы, заданной фигуративной точкой **a** на диаграмме. Точка **a** находится в гетерогенной области (3), где существуют в равновесии жидкость и насыщенный пар. Для определения составов жидкости и находящегося с ней в равновесии пара нужно провести ноду (отрезок **bc**). Точка **b** определяет состав

жидкой фазы: 40% бензола и 60% толуола. Точка *c* определяет состав паровой фазы: 62% бензола и 38% толуола. Массовое соотношение между жидкой и паровой фазами определяется с помощью правила рычага:

$$\frac{m(\text{жидкости})}{m(\text{пара})} = \frac{|ac|}{|ab|} \quad (3.20)$$

Из рассмотрения диаграммы следует, что при кипении в двухфазной области пар обогащается более летучим компонентом (с более низкой температурой кипения) – бензолом.

**Первый закон Коновалова:** пар богаче по сравнению с раствором более летучим компонентом.

При изучении равновесия между летучей жидкой смесью и паром используют не только диаграмму состав–температура кипения (при  $p=\text{const}$ ), но и диаграмму состав–давление пара (при  $T=\text{const}$ ) (см. рис. 3.9).

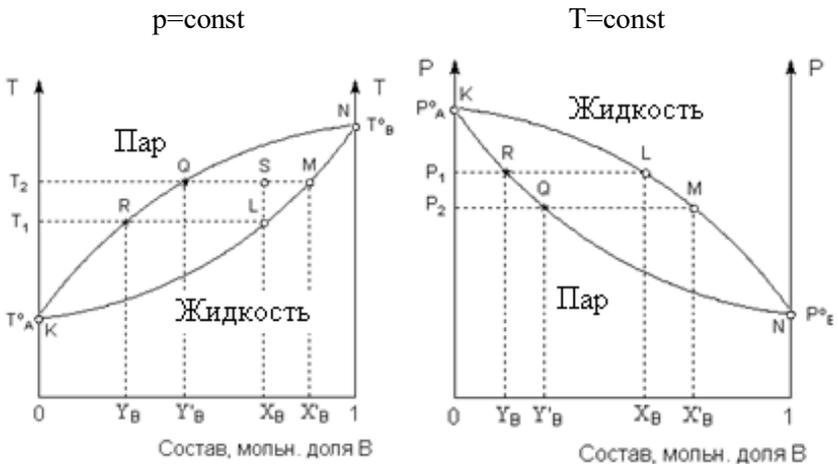


Рис.3.9 Диаграммы состав – температура кипения и состав – давление пара (без азеотропа)

Диаграмма состав–температура кипения должна быть обратна диаграмме состав–давление пара (см. рис. 3.9). Так как следует учесть, что при нагревании жидкости давление насыщенного пара над ней увеличивается и когда оно достигает внешнего атмосферного давления, начинается процесс кипения. Чем больше давление насыщенного пара над жидкостью, тем меньше нужно нагревать жидкость, чтобы давление насыщенного пара достигло внешнего атмосферного давления. А значит, при меньшей температуре начинается процесс кипения. Поэтому компонент с большим давлением насыщенного пара должен иметь меньшую температуру кипения и наоборот.

Для неидеальных растворов, которые значительно более распространены, чем идеальные, общее давление пара уже не является линейной функцией состава раствора, выраженного в мольных долях. Давление насыщенного пара компонента над раствором будет больше или меньше, чем для идеального раствора (парциального давления, рассчитанного по закону Рауля). Т.е. в случае реальных растворов обнаружены как отрицательные отклонения от закона Рауля (см. рис. 3.10).

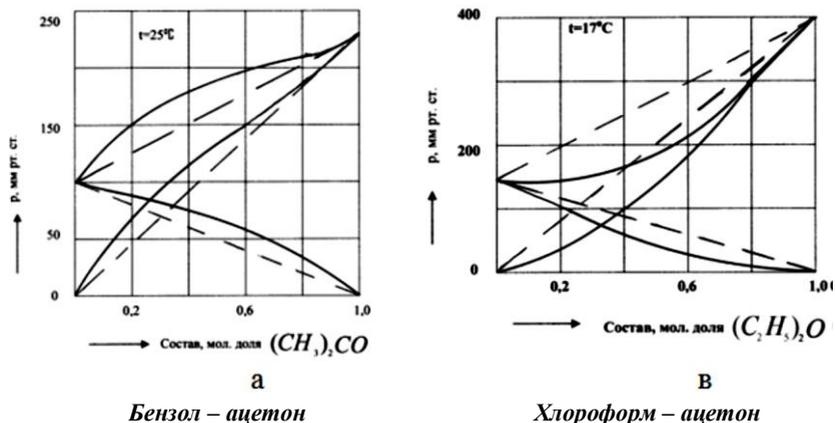


Рис. 3.10 Изотермы парциального давления компонентов и общего давления для реальных растворов с положительными (а) и отрицательными отклонениями (б) от закона Рауля

Пунктиром на рис. 3.10 изображены соответствующие зависимости для идеального раствора. Сплошные кривые изображают действительные зависимости давления от состава.

Причина отклонений от закона Рауля заключается в том, что в реальных растворах сила взаимодействия между молекулами разных веществ А и В может быть меньше или больше, чем между молекулами одного и того же вещества, поэтому переход компонентов раствора в пар облегчается или затрудняется

Если раствор имеет не очень большие отрицательные или положительные отклонения от идеальности, то в этом случае на диаграммах меняется лишь изгиб соответствующих кривых. Однако отклонения систем от идеальности могут быть настолько велики, что на диаграммах появляется минимум или максимум (рис. 3.11).

Состав раствора, отвечающий минимуму или максимуму на диаграмме, называется **азеотропным**, т.е. азеотропными называются растворы, у которых составы пара и жидкости одинаковы.

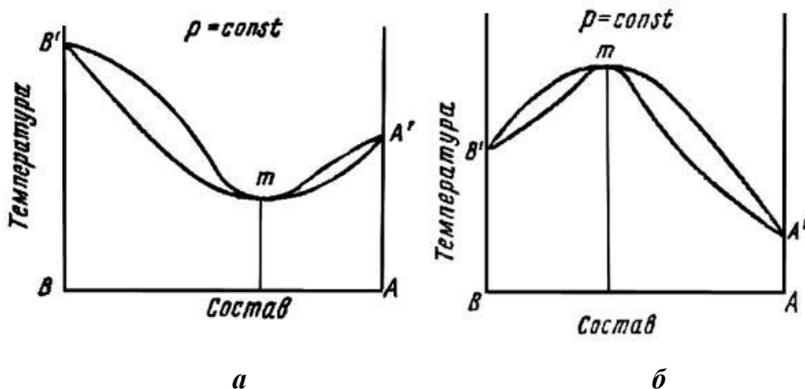


Рис. 3.11 Диаграммы кипения реальных растворов с положительным (а) и отрицательным (б) отклонениями от закона Рауля:

**Второй закон Коновалова:** Точкам максимума или минимума (экстремальным точкам) на диаграммах соответствуют растворы, состав которых одинаков с составом пара, находящегося в равновесии с ним (такие растворы называются азеотропными).

Азеотропную смесь невозможно разделить на компоненты простой перегонкой. В этом случае перегонку азеотропной смеси проводят с добавлением третьего компонента, или осуществляют перегонку азеотропной смеси при другом давлении, поскольку при изменении давления азеотропная точка смещается.

### 3.10 Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями. Экстракция

Если к двум несмешивающимся жидкостями добавить третье вещество, то оно распределяется между жидкостями пропорционально его растворимости в каждой из них.

Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями подчиняется **закону Нернста–Шилова**: при постоянной температуре отношение равновесных концентраций растворенного вещества, распределившегося между двумя несмешивающимися жидкостями (фазами), является величиной постоянной, не зависящей от общего количества компонентов:

$$K_n(X) = \frac{C_\alpha(X)}{C_\beta(X)} \quad (3.21)$$

где  $K_n(X)$  – коэффициент распределения вещества  $X$ , не зависящий от концентрации;  $C_\alpha(X)$ ,  $C_\beta(X)$  – молярные концентрации растворенного вещества  $X$  в фазах  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно.

Закон применим в таком виде, когда растворенное вещество не диссоциирует и не ассоциирует ни в одной из фаз. Однако на практике удобнее пользоваться общим коэффициентом распределения:

$$K_n^*(X) = \frac{[\text{общая концентрация всех форм } X]_\alpha}{[\text{общая концентрация всех форм } X]_\beta} \quad (3.22)$$

где  $K_n^*(X)$  — общий коэффициент распределения,  $\alpha$  и  $\beta$  — фазы.

Чаще всего экстрагированию подвергают водные растворы. Для этого пользуются делительной воронкой, в которую наливают раствор, содержащий экстрагируемое вещество, и экстрагирующую жидкость, т. е. растворитель, в котором это вещество растворяется лучше.

Растворитель, в котором концентрируется растворённое вещество, называют *экстрагентом*. Он должен отвечать следующим требованиям:

- 1) не смешиваться с другим растворителем, который содержит экстрагируемое вещество;
- 2) заметно лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель, из которого это вещество экстрагируется;
- 3) не взаимодействовать ни с экстрагируемым веществом, ни с растворителем, его содержащим;
- 4) быть сравнительно безопасным;
- 5) легко удаляться при выделении из него вещества.

Экстракцию также широко используют для разделения лекарственных препаратов и их метаболитов, а также для выделения этих соединений из биологических жидкостей.

В фармации экстракцию широко применяют для извлечения из растительного сырья эфирных масел, алкалоидов и других физиологических активных веществ.

### **3.11 Коллигативные свойства разбавленных растворов нелетучих веществ (неэлектролитов)**

Свойства разбавленных растворов не зависят от природы растворенного вещества. Они зависят от числа частиц растворенного вещества, т. е. от концентрации раствора. Такие свойства называются коллигативными.

К коллигативным свойствам относятся:

- понижение давления пара над раствором;
- повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем;
- осмотическое давление.

### 3.11.1 Понижение давления пара над раствором.

#### *I закон Рауля*

В случае разбавленного раствора нелетучего растворенного вещества, из раствора испаряются и образуют пар практически только молекулы растворителя. Пар, находящийся над жидкостью в состоянии динамического равновесия называется *насыщенным паром*.

**Смысл I закон Рауля:** давление насыщенного пара над раствором ( $P$ ) всегда меньше, чем над чистым растворителем ( $P_0$ ). Т.е. если в жидкости растворить нелетучее вещество, то давление пара над жидкостью понижается.

Это связано с тем, что в присутствии растворенного вещества уменьшается поверхностная концентрация молекул самого растворителя. Поэтому молекулы растворителя испаряются в меньшей степени, и давление пара становится меньше.

Установлено, что давление пара над раствором прямо пропорционально молярной доле растворителя в растворе:

$$P = P_0 \cdot X_{p-ля} \quad (3.23)$$

Или, учитывая, что  $X_g + X_{p-ля} = 1$

$$\Delta P = P_0 \cdot X_g \quad (3.24)$$

где  $\Delta P$  – *понижение давления пара* над раствором, т.е. разность между давлением пара над чистым растворителем ( $P_0$ ) и давлением пара над раствором ( $P$ ):  $\Delta P = P_0 - P$

Т.о. понижение давления пара над раствором прямо пропорционально молярной доле растворенного вещества в растворе.

Уравнение (3.24) также можно записать:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = X_B \quad (3.25)$$

где отношение  $\frac{\Delta P}{P_0}$  называется *относительным понижением* давления пара.

Формулировка **первого закона Рауля**: *Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.*

### **3.11.2 Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов.**

#### **II и III законы Рауля**

**Смысл II и III законов Рауля**: Растворы кипят при более высокой температуре, а замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

Повышение температуры кипения можно объяснить, если учесть, что при нагревании давление пара над жидкостью увеличивается и когда оно достигает внешнего атмосферного давления, начинается процесс кипения (бурного испарения) жидкости. Поскольку, в соответствии с I законом Рауля, растворенное вещество снижает давление пара над раствором, то раствор необходимо нагревать дольше, до более высокой температуры, чтобы давление пара над раствором увеличилось и достигло внешнего атмосферного давления, т.е. ***присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения раствора.***

Понижение температуры замерзания объясняется тем, что в присутствии растворенного вещества молекулам растворителя сложнее образовать гомогенные кристаллы твердой фазы, поэтому требуется более сильное понижение температуры (по сравнению с чистым растворителем). Таким образом, ***присутствие растворенного вещества понижает температуру замерзания раствора.***

Необходимо отметить, что под температурой замерзания (кристаллизации) раствора понимают температуру начала кристаллизации. Понижение температуры замерзания ( $\Delta T_3$ ) раствора называется *депрессией*.

Установлено, что повышение температуры кипения ( $\Delta T_k$ ) и понижение температуры замерзания ( $\Delta T_3$ ) раствора пропорциональны моляльной концентрации растворенного вещества ( $C_m$ ):

$$\Delta T_k = K_3 \cdot C_m \quad (3.26)$$

$$\Delta T_3 = K_k \cdot C_m \quad (3.27)$$

где  $K_3$  и  $K_k$  – *эбулиоскопическая и криоскопическая константы*;

$\Delta T_3$  – разность между температурой замерзания чистого растворителя ( $T_{\text{зам.р-ля}}$ ) и температурой начала замерзания раствора ( $T_{\text{зам.р-ра}}$ ):

$$\Delta T_3 = T_{\text{зам.р-ля}} - T_{\text{зам.р-ра}}$$

$\Delta T_k$  – разность между температурой кипения раствора ( $T_{\text{кип.р-ра}}$ ) и температурой кипения чистого растворителя ( $T_{\text{кип.р-ля}}$ ):

$$\Delta T_k = T_{\text{кип.р-ра}} - T_{\text{кип.р-ля}}$$

**Физический смысл  $K_3$ :** *эбулиоскопическая постоянная  $K_3$*  равна повышению температуры кипения раствора с моляльной концентрацией, равной 1 моль/кг.

**Физический смысл  $K_k$ :** *криоскопическая постоянная  $K_k$*  равна понижению температуры замерзания раствора с моляльной концентрацией, равной 1 моль/кг.

**Объединенная формулировка второго и третьего законов Рауля:** *Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропорционально моляльной концентрации раствора и не зависит от природы растворенного вещества.*

### 3.11.3 Осмотическое давление разбавленных растворов.

#### Закон Вант-Гоффа

В 1748 году А. Нолле обнаружил явление перехода растворителя через мембрану из менее концентрированного раствора в более концентрированный – *осмос*.

*Осмоз* – это явление односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией (или из чистого растворителя в раствор).

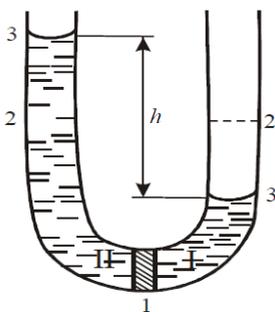


Рис. 3.12 Схема осмоса I, II – растворы с концентрацией  $C_1$  и  $C_2$  соответственно ( $C_1 < C_2$ );  
I – полупроницаемая перегородка;  
2 – начальный уровень растворов;  
3 – равновесный уровень растворов.

Дополнительное гидростатическое давление, создаваемое раствором, при котором осмос прекращается, называют осмотическим давлением.

В состоянии равновесия возникшее гидростатическое давление жидкости будет равно осмотическому давлению:

$$P_{\text{гидр}} = P_{\text{осм}} \quad (3.28)$$

Гидростатическое избыточное давление, а значит и осмотическое давление, можно определить по высоте подъема жидкости  $h$ :

$$P_{\text{гидр}} = \rho gh \quad (3.29)$$

Изучая осмотические явления, Вант-Гофф установил их полную аналогию с законами поведения идеальных газов. Поэтому осмотическое давление может быть рассчитано по уравнению:

$$P_{\text{осм}} = CRT \quad (3.30)$$

где  $P_{\text{осм}}$  – осмотическое давление раствора, измеряется в *кПа*;

$C$  – молярная концентрация раствора, моль/л;

$R$  – газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К));

$T$  – абсолютная температура (К).

Уравнение (3.31) выражает закон Вант-Гоффа, который формулируется:

***Осмотическое давление разбавленных растворов прямо пропорционально молярной концентрации раствора и абсолютной температуре.***

Растворы с одинаковым осмотическим давлением, называются ***изотоническими***. Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим давлением называются ***гипертоническим***, с меньшим давлением – ***гипотоническим***.

1) Если поместить животные или растительные клетки в гипотонический раствор, то произойдет перемещение воды внутрь клеток, что приведет к их набуханию. Это явление называется ***тургор***. Тургор является обязательным условием роста клетки.

Однако набухание клетки до бесконечности идти не может. В итоге, это может привести к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Подобное разрушение клеток называется ***лизисом***, а в случае эритроцитов – ***гемолизом***.

2) В гипертонических растворах происходит сморщивание клеток (***плазмолиз***), обусловленное потерей воды, перемещающейся из них во внешний гипертонический раствор. В случае эритроцитов – ***цитолиз***.

## Плазмолиз и лизис (гемолиз) эритроцитов

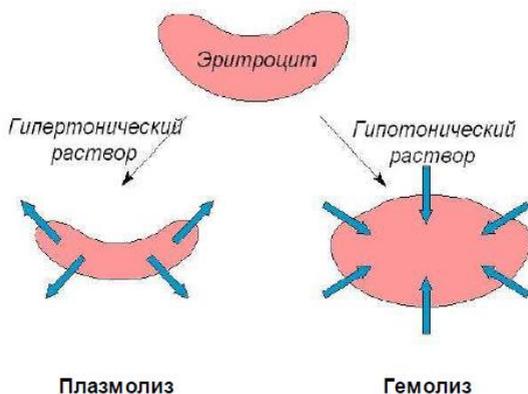


Рис. 3.13 Схема явлений плазмолиза и гемолиза

### 3.12 Коллигативные свойства разбавленных растворов электролитов

Молекулы электролитов, в отличие от неэлектролитов, в растворе диссоциируют на ионы. Поэтому количество частиц растворенного вещества в растворе электролита больше, чем в растворе неэлектролита той же молярной концентрации. В связи с этим было введено понятие *изотонического коэффициента*.

Физический смысл  $i$ : он показывает во сколько раз увеличивается количество частиц растворенного вещества в растворе за счет диссоциации.

$$i = \frac{\text{Общее количество частиц в растворе}}{\text{Число растворенных молекул}} \quad (3.32)$$

Применительно к растворам электролитов законы Рауля и Вант-Гоффа записываются:

$$P_{осм} = iCRT \quad (3.33)$$

$$\frac{\Delta P}{P_0} = i \cdot \chi_{в-ва} \quad (3.34)$$

$$\Delta T_K = K_э \cdot i \cdot C_m \quad (3.35)$$

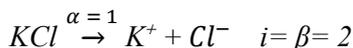
$$\Delta T_3 = K_k \cdot i \cdot C_m \quad (3.36)$$

Изотонический коэффициент ( $i$ ) связан со степенью диссоциации электролита ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{i-1}{\beta-1} \quad (3.37)$$

где  $\beta$  – число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита.

Если  $\alpha=1$ , то тогда  $i=\beta$ . Например:



В бесконечно разбавленном растворе ( $C < 0,01$  моль/л) и сильные и слабые электролиты диссоциируют практически полностью. Поэтому изотонический коэффициент ( $i$ ) равен числу ионов, на которые распадается одна молекула электролита ( $\beta$ ).

### 3.13 Осмолярность раствора

В растворе может быть растворено не одно вещество, а несколько веществ (неэлектролитов и электролитов). Поэтому вводится понятие *осмолярности* раствора.

*Осмолярностью* (осмоляльностью) раствора называется суммарная концентрация всех растворенных частиц (молекул и ионов) в растворе, определяющих его осмотическое давление:

$$C_{осм.} = i_1 \cdot C_1 + i_2 \cdot C_2 + \dots + i_n \cdot C_n \quad (3.38)$$

Биологические жидкости человека – тканевые жидкости, кровь, лимфа, – представляют собой водные растворы низкомолекулярных соединений (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>), высокомолекулярных соединений (белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот) и форменных элементов (в крови – это эритроциты, лейкоциты, тромбоциты). Их суммарное осмотическое давление определяет тургор клеток. Так, осмотическое давление кровяных эритроцитов человека составляет 7,6-7,9 кПа. Такое же осмотическое давление создает и 0,9%-й (C(NaCl) = 0,15 моль/л) раствор NaCl (физиологический раствор), являющийся, следовательно, изотоничным крови.

## Примеры решения типовых задач

**Задача 1.** Определить число степеней свободы для следующих точек на диаграмме (рис. 3.14):  $C, m, n, k, D, E$ .

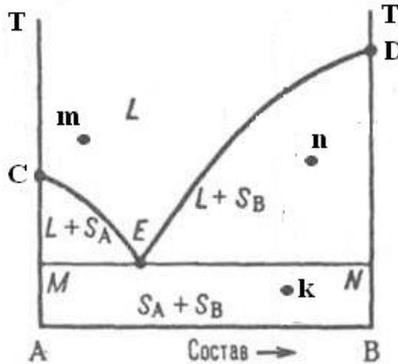


Рис. 3.14 Диаграмма плавкости системы А-В

*Решение:* Число степеней свободы определяется по формуле:

$$C = K - \Phi + 1.$$

- Точка  $C$ :  $K=1$  (чистый компонент  $A$ )  
 $\Phi=2$  (жидкая и твёрдая фазы вещества  $A$ )  
 $C=1-2+1=0$ , система безвариантна.
- Точка  $D$ :  $K=1$  (чистый компонент  $B$ )  
 $\Phi=2$  (жидкая и твёрдая фазы вещества  $B$ )  
 $C=1-2+1=0$ , система безвариантна.
- Точка  $m$ :  $K=2$  (вещества  $A$  и  $B$ ),  
 $\Phi=1$  (жидкая фаза),  
 $C=2-1+1=2$ , (система бивариантна)

Это означает, что можно в определённых пределах изменять концентрацию веществ (дополнительно вводить любой из двух компонентов) и изменять температуру. При этом система будет оставаться жидкой и гомогенной.

- Точка  $n$ :  $K=2$  (вещества  $A$  и  $B$ ),  
 $\Phi=2$  (жидкая и твёрдая фазы),  
 $C=2-2+1=1$ , (система моновариантна)

Т.е. без изменения числа и природы фаз, можно в определённых пределах изменять только один параметр – либо температуру, либо состав смеси.

Точка *k*:  $K=2$  (вещества *A* и *B*),  
 $\Phi=2$  (твёрдое вещество *A* и твёрдое вещество *B*),  
 $C=2-2+1=1$ , система одновариантна.

Точка *E*:  $K=2$  (вещества *A* и *B*),  
 $\Phi=3$  (твёрдое вещество *A*, твёрдое вещество *B* и жидкая фаза),  
 $C=2-3+1=0$  (система безвариантна)

Точка *E* характеризуется строго определённым составом  $X_A$  и  $X_B$ , а также температурой  $T_E$ .

**Задача 2.** По диаграмме плавкости определите, какая масса твердой фазы выделится из жидкого расплава, массой  $1,2 \text{ кг}$  при его охлаждении от точки *a* до точки *b* (рис. 3.15)?

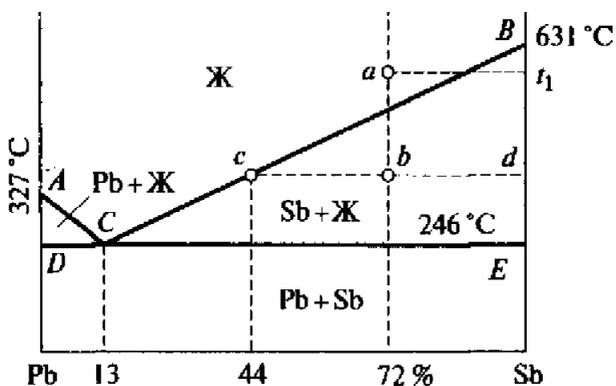


Рис. 3.15 Диаграмма плавкости системы *Pb–Sb*

*Решение:* В фигуративной точке *b* в равновесии находятся две фазы: жидкий расплав и твердые кристаллы *Sb*. Массы фаз, находящихся в равновесии, определяются **правилом рычага**:

$$\frac{m(\text{жидкой фазы})}{m(\text{твёрдой фазы})} = \frac{|bd|}{|cb|}$$

$$|bd| = 100\% - 72\% = 28\%$$

$$|cb| = 72\% - 44\% = 28\%$$

При охлаждении от точки *a* до точки *b* масса системы не меняется. Поэтому:

$$m(\text{жидкой фазы}) + m(\text{твёрдой фазы}) = 1,2$$

$$m(\text{жидкой фазы}) = 1,2 - m(\text{твёрдой фазы})$$

Таким образом

$$\frac{1,2 - m(\text{твёрдой фазы})}{m(\text{твёрдой фазы})} = \frac{28}{28}$$

$$m(\text{твёрдой фазы}) = 0,6 \text{ кг}$$

**Задача 3.** Пар, массой 600 г охладили от точки *A* до точки *C* на диаграмме (рис. 3.16). Определите состав и массы жидкости и пара, находящиеся в равновесии в фигуративной точке *C*.

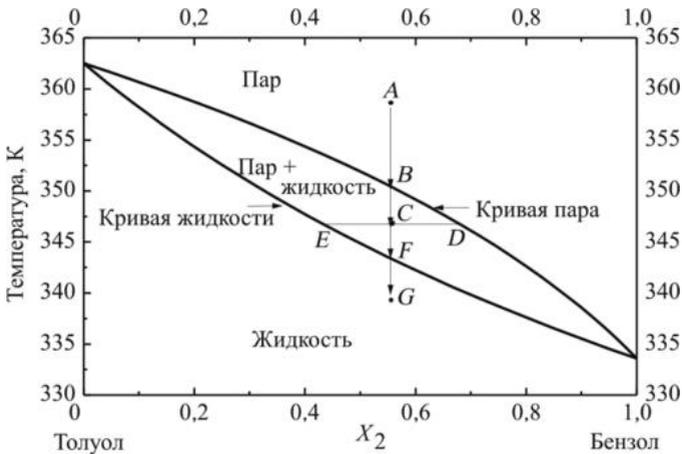


Рис. 3.16 Диаграмма состав – температура кипения для смеси бензола и толуола

*Решение:* В фигуративной точке  $C$  в равновесии находятся две фазы: жидкий раствор и пар. Состав жидкого раствора: 43% бензола и 57% толуола. Состав пара: 68% бензола и 32% толуола.

Массовое соотношение между жидкой и паровой фазами определяется с помощью правила рычага:

$$\frac{m(\text{жидкости})}{m(\text{пара})} = \frac{|CD|}{|EC|}$$

$$|CD| = 68\% - 57\% = 11\%$$

$$|EC| = 57\% - 43\% = 14\%$$

При охлаждении от точки  $a$  до точки  $b$  масса системы не меняется. Поэтому:

$$m(\text{жидкости}) + m(\text{пара}) = 600$$

$$m(\text{жидкости}) = 600 - m(\text{пара})$$

Таким образом

$$\frac{600 - m(\text{пара})}{m(\text{пара})} = \frac{11}{14}$$

$$m(\text{пара}) = 336 \text{ г}$$

$$m(\text{жидкости}) = 600 - m(\text{пара}) = 600 - 336 = 264 \text{ г}$$

**Задача 4.** В 300 мл воды растворили 68,4 г сахарозы. Определите температуры кипения и замерзания раствора.

*Решение:* 1) Определяем количество молей растворенной сахарозы:

$$M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 12 \cdot 12 + 22 + 11 \cdot 16 = 342 \text{ г/моль}$$

$$n = \frac{m}{M} \quad n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{68,4}{342} = 0,2 \text{ моль}$$

2) Определяем моляльную концентрацию раствора:

$$C_m = \frac{n_{\text{в}}}{m_{\text{р-ля}}} \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \right] \quad C_m = \frac{0,2}{0,3} = 0,67 \text{ моль/кг}$$

3) Находим повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора:

$$\Delta T_k = K_3 \cdot C_m \quad K_3(H_2O) = 0,52$$

$$\Delta T_k = 0,52 \cdot 0,67 = 0,35$$

$$\Delta T_3 = K_k \cdot C_m \quad K_k(H_2O) = 1,86$$

$$\Delta T_3 = 1,86 \cdot 0,67 = 1,25$$

4) Находим температуры кипения и замерзания раствора:

$$\Delta T_k = T_{\text{кип.р-ра}} - T_{\text{кип.р-ля}} \quad T_{\text{кип.р-ра}} = T_{\text{кип.р-ля}} + \Delta T_k$$

$$T_{\text{кип.р-ра}} = 100^\circ\text{C} + 0,35 = 100,35^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_3 = T_{\text{зам.р-ля}} - T_{\text{зам.р-ра}} \quad T_{\text{зам.р-ра}} = T_{\text{зам.р-ля}} - \Delta T_3$$

$$T_{\text{зам.р-ра}} = 0^\circ\text{C} - 1,25 = -1,25^\circ\text{C}$$

**Задача 5.** Что произойдет с эритроцитами в 9% растворе фруктозы при  $T=310\text{K}$ ? Плотность раствора  $1,0334 \text{ г/мл}$ .

*Решение:*

1) Определяем количество молей растворенной фруктозы:

Пусть масса раствора  $100 \text{ г}$ . Тогда масса фруктозы  $9 \text{ г}$ .

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6 \cdot 12 + 12 + 6 \cdot 16 = 180 \text{ г/моль}$$

$$n = \frac{m}{M} \quad n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{9}{180} = 0,05 \text{ моль}$$

2) Определяем объем раствора. Плотность раствора равна отношению:

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

Откуда объем раствора равен:  $V = \frac{m}{\rho}$

$$V = \frac{100}{1,071} = 93,4 \text{ мл}$$

3) Определяем молярную концентрацию раствора:

$$C = \frac{n_v}{V_{\text{р-ра}}} \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} \right] \quad C_m = \frac{0,05}{0,0934} = 0,535 \text{ моль/л}$$

4) Рассчитываем осмотическое давление раствора:

$$P_{\text{осм.}} = CRT \quad R = 8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$P_{\text{осм.}} = 0,535 \cdot 8,314 \cdot 310 = 1378,877 \text{ кПа}$$

*Ответ:*  $P_{\text{осм.}}(\text{крови}) = 740 - 780 \text{ кПа}$ .  $P_{\text{осм.}}(p - \text{ра}) > P_{\text{осм.}}(\text{крови})$ , поэтому раствор фруктозы является гипертоническим. В гипертоническом растворе происходит цитолиз эритроцитов.

**Задача 6.** В 0,6 кг воды растворили 72 г глюкозы. Определите давление пара над раствором при  $t = 20^\circ\text{C}$ . Давление насыщенного пара над чистой водой при этой температуре равно 2338,8 Па.

*Решение:* 1) Определяем количество молей растворенной глюкозы и воды:

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6 \cdot 12 + 12 + 6 \cdot 16 = 180 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{m}{M} = \frac{72}{180} = 0,4 \text{ моль}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 + 16 = 18 \text{ г/моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{600}{18} = 33,33 \text{ моль}$$

2) Определяем молярную долю глюкозы и воды в растворе:

$$X_{(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,4}{0,4 + 33,33} =$$

$$X_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{33,33}{0,4 + 33,33} = 0,988$$

2) Определяем давление пара над раствором при  $t = 20^\circ\text{C}$ . Согласно I закона Рауля:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = X_B$$

Откуда:  $P = P_0 \cdot X_{\text{р-ля}}$

$$P = 2338,8 \cdot 0,988 = 2310,7344 \text{ Па}$$

**Задача 7.** Определите осмотическое давление раствора 0,01M  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  при  $T=300\text{K}$ , если степень диссоциации дихлоруксусной кислоты равна 75%.

*Решение:* В водном растворе дихлоруксусная кислота диссоциирует:



Число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы электролита равно:  $\beta=2$

1) Определяем изотонический коэффициент ( $i$ ). Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации электролита ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{i - 1}{\beta - 1}$$

По условию задачи:  $\alpha = 0,75$

Таким образом:  $0,75 = \frac{i-1}{2-1}$

$$i = 1,75$$

2) Определяем осмотическое давление раствора:

$$P_{\text{осм.}} = iCRT \quad R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$P_{\text{осм.}} = 1,75 \cdot 0,01 \cdot 8,314 \cdot 300 = 43,65 \text{ кПа}$$

### Задачи для самостоятельного решения

**Задача 1.** По диаграмме плавкости определите, какая масса твердой фазы выделится из жидкого расплава, массой  $1,6 \text{ кг}$  при его охлаждении от точки  $k_1$  до точки  $k_2$  (рис. 3.17)? Подсчитайте число степеней свободы для следующих точек на диаграмме:  $k_1, l_1, k_2, k_3$

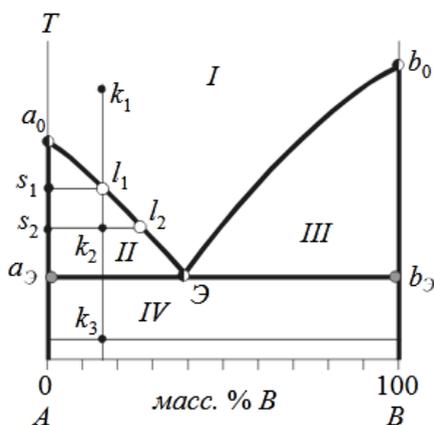


Рис. 3.17 Диаграмма плавкости системы A – B

**Задача 2.** По диаграмме плавкости системы  $KCl-AgCl$  (рис. 3.18) определить:

- 1) какие фазы находятся в системе, содержащей 60%  $KCl$  и 40%  $AgCl$ , при  $700\text{ }^{\circ}C$ ;
- 2) при какой температуре начнется кристаллизация в этой системе;
- 3) какое вещество начнет кристаллизоваться первым;
- 4) при какой температуре закончится кристаллизация;
- 5) каковы массы равновесных фаз при температуре  $450^{\circ}C$  (точка  $k$  на диаграмме), если общая масса системы составляет 3 кг. Подсчитайте число степеней свободы.

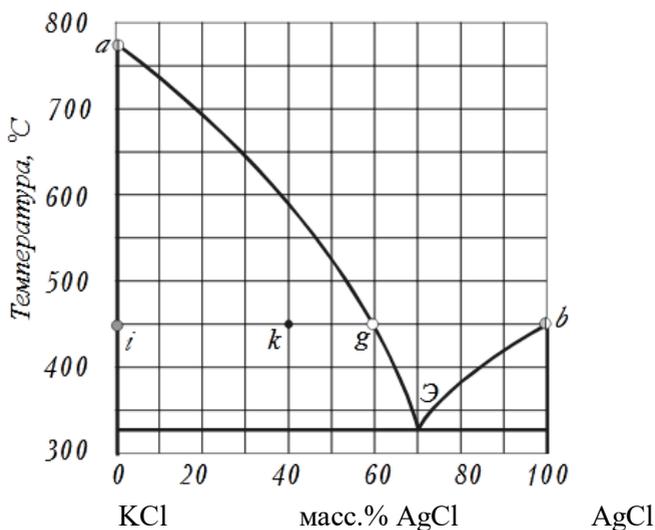


Рис. 3.18 Диаграмма плавкости системы  $KCl-AgCl$

**Задача 3.** Вычислите давление пара над раствором, содержащим 3,42 г глицерина  $C_3H_5(OH)_3$  в 600 г воды при температуре  $30^{\circ}C$ . Давление насыщенного пара над чистой водой при этой температуре равно 5033,5 Па.

**Задача 4.** Определите температуры кипения и замерзания 10 % раствора мочевины  $(NH_2)_2CO$ .

**Задача 5.** Какова концентрация водного раствора глицерина, если он замерзает при  $t = -0,48^\circ C$ .

**Задача 6.** Водные растворы глюкозы и хлорида кальция, содержащие в одинаковых массах растворителя соответственно 0,6 и 0,3 молей растворенного вещества, замерзают при одной и той же температуре. Определите кажущуюся степень диссоциации  $CaCl_2$  в растворе.

**Задача 7.** При температуре  $17^\circ C$  рассчитайте осмотическое давление раствора, в 2 л которого содержится 50 г этиленгликоля  $C_2H_4(OH)_2$ .

**Задача 8.** В 1 л раствора содержится 3,42 г сахарозы и 2,76 г этилового спирта. Определите осмотическое давление раствора при температуре  $23^\circ C$ .

**Задача 9.** Рассчитайте при температуре  $T = 310 K$  осмотическое давление мочи, осмолярность которой равна 0,056 моль/л.

**Задача 10.** Определите осмотическое давление 0,08 н.  $MgSO_4$  при температуре  $19^\circ C$ , если кажущаяся степень диссоциации сульфата магния равна 65%.

### *Лабораторная работа № 6*

#### **Диаграмма плавкости лекарственных смесей**

**Цель работы:** построить диаграмму состояния системы, состоящей из двух ограниченно растворимых жидкостей – нафталин и дифениламин; – исследовать зависимость температуры фазовых превращений в системе нафталин – дифениламин от ее состава.

**Приборы и реактивы:** Набор пронумерованных герметично закрытых пробирок с известным содержанием нафталина и

дифениламина, каждая пробирка снабжена термометром. Водяная баня, электроплитка.

**Порядок проведения работы:**

1. Опустить в водяную баню 2–3 пробирки, содержащие исследуемую смесь и снабженные термометром.

3. Отметить температуру плавления смеси в пробирках.

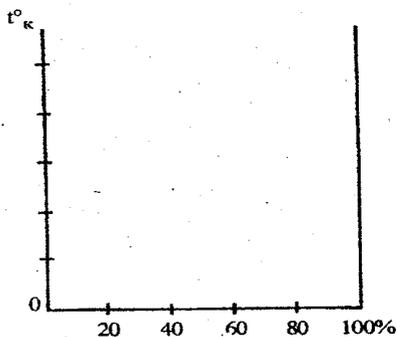
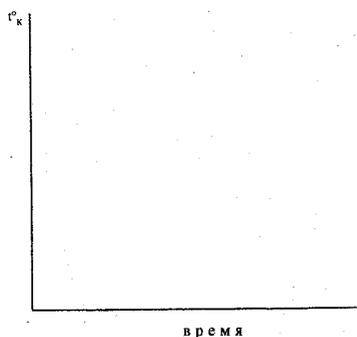
4. Вынуть пробирки из водяной бани и фиксировать температуру исследуемой смеси через каждые 30 сек.

5. Отметить температуру появления первых кристаллов, сняв дополнительно после этого 5–6 значений температуры после начала кристаллизации.

6. По результатам измерения построить кривые охлаждения, воспользовавшись следующим соотношением компонентов в бинарной смеси:

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7
нафталин	5	4	3	2	1	0	X
дифениламин	0	1	2	3	4	5	X
Температура							

7. Построить диаграмму плавкости по кривым охлаждения:



8) Вывод.

## Лабораторная работа № 7

### Экстракция

**Цель работы:** с помощью экстракции выделить гидрохинон из водного раствора.

**Приборы и реактивы:** делительная воронка, водяная баня, колба на 100 мл, мерный цилиндр, гидрохинон; диэтиловый эфир, дистиллированная вода.

#### Теоретическая часть

**Экстракция** применяется для концентрирования и очистки извлекаемого вещества или для разделения и очистки всех компонентов данной смеси.

#### 1. Жидкостная экстракция

Этот вид экстракции основан на различной растворимости извлекаемых веществ в двух несмешивающихся жидкостях.

Экстракцию вещества можно осуществить, если оно растворимо в экстрагирующем растворителе значительно легче, чем в другой фазе.

Чаще всего экстрагированию подвергают водные растворы. Для этого пользуются делительной воронкой, в которую наливают раствор, содержащий экстрагируемое вещество, и экстрагирующую жидкость, т. е. растворитель, в котором это вещество растворяется лучше.

Делительную воронку (рис. 3.19), содержащую раствор экстрагируемого вещества и растворитель (не более  $\frac{2}{3}$  ее объема), закрывают пробкой и осторожно встряхивают. В воронке может повышаться давление за счет испарения растворителя, поэтому нужно периодически открывать кран и выпускать пары растворителя (при этом воронку держат трубкой вверх). После встряхивания делительную воронку закрепляют в штативе и

оставляют до полного разделения слоев. Затем открывают пробку и, осторожно открывая кран, медленно сливают нижний слой в приемник. Верхний слой выливают через верхнее отверстие воронки в другую посуду. Затем удаляют растворитель из экстракта, в котором содержится извлекаемое вещество. В зависимости от плотности используемого экстрагента экстрактом может являться верхний ( $\rho < 1 \text{ г/см}^3$ ) или нижний слой ( $\rho > 1 \text{ г/см}^3$ ).

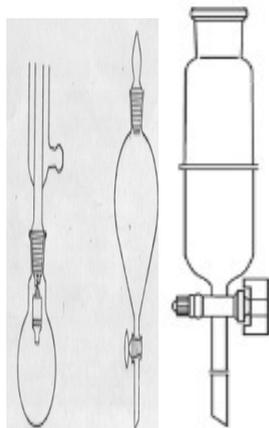


Рис. 3.19 Делительные воронки

## 2. Экстракция из твердых веществ

### 1) Однократная простая экстракция

Твердое вещество для извлечения из него необходимого продукта нагревают с растворителем в колбе с обратным холодильником. Полученный экстракт фильтруют или декантируют.

### 2) Многократная простая экстракция

Для более полной экстракции следует, как правило, описанную операцию повторить неоднократно. Для этого целесообразно применять специальные автоматически работающие приборы. Эти приборы состоят из колбы, экстракционной насадки и обратного

холодильника. Твердое вещество помещают в экстракционную насадку, снабженную фильтром. В колбу заливают растворитель, с помощью которого осуществляют экстракцию, и нагревают его до кипения. Образующиеся пары конденсируются обратным холодильником. Конденсат стекает на экстрагируемое вещество, находящееся в экстракционной насадке, и в виде экстракта сливается обратно в колбу.

### Экспериментальная часть

#### Порядок проведения работы:

1. В колбу емкостью 10–50 мл поместите 0.5 г гидрохинона и 10 мл воды.
2. Нагрейте смесь в теплой воде (температура не выше 50°C) при взбалтывании до полного растворения.
3. После этого охладите раствор в холодной воде.
4. Перелейте раствор в делительную воронку емкостью 25–50 мл (рис. 3.19) и добавьте туда же 5 мл эфира.
5. Закройте воронку пробкой и переверните ее краном вверх, придерживая одной рукой пробку, а другой – кран. Сразу же, приоткрыв на короткое время кран (для выпуска паров эфира), закройте его.
6. Сильно встряхните воронку в перевернутом положении в течение нескольких секунд и снова приоткройте кран. После повторного встряхивания (на этот раз более продолжительного) и выпуска паров эфира поверните воронку пробкой вверх и закрепите ее в кольце штатива на несколько минут до четкого разделения водного и эфирного слоев.
7. Выньте пробку и через кран медленно слейте весь водный слой в колбочку.
8. Закрыв кран, слейте эфирный слой через верхнее отверстие воронки в сухой стаканчик или чашку, которую поместите в вытяжной шкаф.

9. Осторожно выпарьте эфирную вытяжку досуха в вытяжном шкафу на теплой водяной бане (вдали от нагревательных приборов) или на воздухе и получите гидрохинон.

10. Путём взвешивания определите количество потерь гидрохинона при экстракции:

$$m_{\text{п}} = m_0 - m_{\text{в}}$$

где  $m_{\text{п}}$  – потери вещества, г;  $m_0$  – масса навески, г;  $m_{\text{в}}$  – количество полученного после экстракции вещества, г.

### *Лабораторная работа № 8*

## **Определение коэффициента распределения**

**Цель работы:** определить коэффициент распределения йода между бензолом и водой.

**Приборы и реактивы:** 3 делительные воронки, мерный цилиндр на 50 мл., мерный цилиндр на 10 мл., водяная баня, йод, бензол, дистиллированная вода, 0,01н раствор тиосульфата натрия, раствор крахмала.

### **Порядок проведения работы:**

1. Проверить герметичность делительных воронок. Протереть краны и смазать их вазелином.

2. В делительные воронки (их должно быть не менее трех) налить по 50 мл дистиллированной воды (мерным цилиндром) и по 5 мл йода в бензоле различных концентраций (пипеткой).

3. Делительные воронки плотно закрыть пробками и встряхивать в течение 15 мин.

4. Через 30 мин. после окончания встряхивания во время полного расслоения системы слить нижний (водный) слой, открыв сначала пробку, а затем кран делительной воронки.

5. Методом объемного титрования определить концентрацию йода в водном и бензольном слое. Для титрования водного слоя

использовать 15 мл раствора, бензольного — 1 мл раствора. Титрование осуществлять 0,01н раствором тиосульфата натрия, индикатор 2-3 капли крахмала. Результаты эксперимента занести в таблицу:

Количество израсходованного на титрование 0,01н Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мл					
водный слой			бензольный слой		
1	2	3	1	2	3

7. Рассчитать коэффициент распределения йода  $K_n$ :

$$K_n = \frac{C_\alpha}{C_\beta}$$

где  $C_\alpha$  – концентрация йода в бензоле;  $C_\beta$  – концентрация йода в воде.

8. Вывод

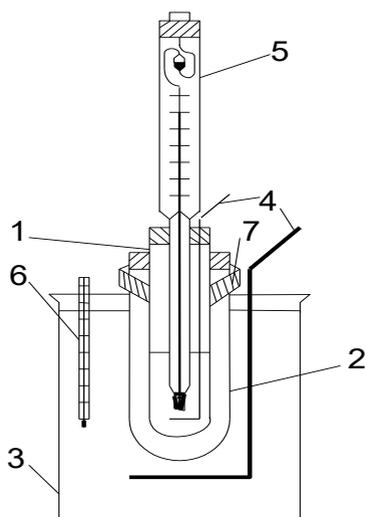
### *Лабораторная работа № 9*

#### **Определение кажущейся степени диссоциации сильных электролитов и степени диссоциации слабых электролитов**

**Цель работы:** Определить степень диссоциации слабого электролита и кажущуюся степень диссоциации сильного электролита.

**Посуда, приборы, реактивы:** криоскоп, термометр Бекмана, мерные колбы на 100 мл., пипетки, широкая пробирка, лед, дистиллированная вода, 0,1 М  $CH_3COOH$  ( $NaCl$  и др.)

Определение проводят в специальном приборе, называемом *криоскопом* (см. рис. 3.20).



*Рис. 3.20 Схема криоскопа:*

- 1 – внутренняя пробирка; 2 – воздушная муфта;  
 3 – сосуд с охлаждающей смесью; 4 – мешалки; 5 – термометр Бекмана;  
 6 – термометр для измерения температуры охлаждающей смеси;  
 7 – лапка штатива для крепления воздушной муфты*

Криоскоп снабжен специальным дифференцированным термометром Бекмана, который предназначен для измерения малых разностей температур. Шкала этого термометра разделена всего на 5-6 градусов, цена деления 0,01.

### **Порядок выполнения работы:**

1. Необходимо установить термометр Бекмана.
2. Собрать прибор согласно схеме.
3. Приготовить охлаждающую смесь, состоящую из трех массовых частей льда и одной массовой части хлорида натрия. Температура охлаждающей смеси должна быть на несколько градусов ниже нуля. Стакан почти доверху должен быть заполнен охлаждающей смесью.

4. Определить температуру замерзания чистого растворителя (воды). Для этого в специальную чистую пробирку наливают столько дистиллированной воды, чтобы уровень ее был выше шарика термометра примерно на 1 см (приблизительно 10 мл). Нижний конец термометра должен отстоять от дна пробирки также на 1 см. Затем наблюдают за понижением мениска ртути. Достигнув переохлаждения необходимо энергично перемешать мешалкой. Вследствие начавшегося плавления столбик ртути станет быстро подниматься вверх, достигает максимума, останавливается, а затем опять понижается. Остановка ртути, т.е. температура держится некоторое время постоянной, соответствует температуре замерзания чистого растворителя (воды).

5. Вынуть пробирку и обогреть ее рукой, расплавить образовавшийся лед. После этого повторить определение температуры замерзания 2-3 раза и из полученных данных рассчитать среднее значение.

6. Приготовить раствор электролита с заданной концентрацией.

7. Определить температуру замерзания раствора электролита, используя методику пунктов 4 и 5.

8. Рассчитать изотонический коэффициент и степень диссоциации электролита.

### **Меры предосторожности:**

1. С термометром Бекмана следует обращаться осторожно, иначе можно стряхнуть ртуть, что вызовет необходимость повторно его устанавливать.

2. Избегать длительного замораживания раствора или растворителя, так как может лопнуть шарик с ртутью термометра Бекмана.

3. Не следует вынимать Термометр Бекмана из лапки штатива, в которой он закреплен, а двигать лапку вместе с термометром вдоль штатива.

4. Если вода или раствор электролита не замерзают при охлаждении, то необходимо добавить в охлаждающую смесь кусочек льда.

### Контрольные вопросы

1. Каково условие равновесия между фазами?
2. Как записывается правило фаз Гиббса?
3. Как определяется число независимых компонентов системы?
4. Как можно определить максимальное число фаз, которые одновременно могут находиться в равновесии в системе?
5. Как изменяется число степеней свободы с увеличением числа независимых компонентов системы?
6. Как изменяется число степеней свободы с увеличением числа фаз в системе?
7. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Приведите диаграмму состояния воды ( $H_2O$ ).
8. Что описывает уравнение Клайперона-Клаузиуса?
9. Какая зависимость между температурой плавления и давлением наиболее типична для большинства веществ? Почему у воды и некоторых других веществ эта зависимость имеет другой характер?
10. Как записывается правило фаз Гиббса для конденсированных систем?
11. Приведите пример диаграммы плавкости бинарных систем типа компоненты полностью смешивающихся в жидком состоянии и совершенно не смешиваются в твердом.
12. Что можно определить с помощью правила рычага?
13. Охарактеризуйте системы типа растворимая соль вода (принцип действия холодильных смесей).
14. В чем заключается термический анализ?
15. Что такое раствор? Какие растворы называются идеальными?

16. От чего зависит растворимость газов?

17. Как зависит растворимость газов от давления, каким законом эта зависимость выражается? При каких условиях растворимость газов подчиняется закону Генри?

18. Приведите пример диаграммы взаимной растворимости двух жидкостей с ограниченной растворимостью друг в друге.

19. Как рассчитывается коэффициент распределения третьего компонента между двумя несмешивающимися жидкостями?

20. Что представляет собой экстракция?

21. В чем заключаются первый и второй законы Коновалова? Поясните эти законы на диаграммах: состав—температура кипения и состав—давление.

22. Чем обуславливаются положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля?

23. Приведите примеры различных типов бинарных жидких неограниченно смешивающихся растворов.

24. От чего зависит растворимость твердых веществ?

25. Почему давление пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем?

26. Почему растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель?

27. Почему растворы кипят при более высокой температуре, чем чистый растворитель?

28. В чем заключается физический смысл криоскопической и эбулиоскопической констант?

29. В чем заключается влияние диссоциации электролита на следующие величины: понижение давления пара, повышение температуры кипения раствора, понижение температуры замерзания (депрессии) и осмотическое давление?

30. В чем выражается аналогия между осмотическим давлением и давлением газов?

31. Что называется осмосом? Каков его механизм?

32. Как можно экспериментально определить осмотическое давление?

33. Как рассчитывается осмотическое давление раствора?

34. В каком случае используют термин осмотическая концентрация и как ее вычисляют? Ответ подтвердите соответствующим уравнением.

35. Что учитывает изотонический коэффициент?

36. От чего зависит изотонический коэффициент Вант-Гоффа?

37. Как связан изотонический коэффициент со степенью диссоциации электролита?

38. Будут ли 0,1 М растворы глюкозы, сахара, мочевины, NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> замерзать при одинаковой температуре?

## ЛИТЕРАТУРА

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов/ Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. – М.: Высш. шк., 2003. – 560 с.
2. Биофизическая химия. Л.П. Садовнича, В.Г. Хухрянский, А.Я. Цыганенко. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1986. – 271 с.
3. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов/ Под ред. А. Г. Стромберга. – 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 527 с.: ил.
4. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия: Учебник для техникумов, – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
5. Практикум по физической химии / под ред. И.В. Кудряшова. – М. Высшая школа, 1986.
6. Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П. Коллоидная химия. – Издательство «Лань», 2005.
7. Практикум по физической химии. Учебное пособие для вызов /Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – 5-е изд., перераб. – СПб, Изд-во «Профессия», 2002. – 384с., ил.

---

*Учебное издание*

**Яхова Елена Анатольевна**

**Магурян Ирина Ивановна**

**ФИЗКОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ. Часть I.**

*Учебно-методическое пособие для фармацевтов и студентов  
педагогических направлений*

Подписано в печать 03.05.24. Формат 60 × 90/16.

Усл. печ. л. 8,625. Электронное издание. Заказ № 347.

*Подготовлено в Изд-ве Приднестр. ун-та. 3300, г. Тирасполь, ул. Мира, 18.*

*Опубликовано на образовательном портале [moodle.spsu.ru](http://moodle.spsu.ru)*