
Конспект занятий для 11 класса в ХимЛагере 2022

**Кутузов Ярослав Александрович
Химический факультет СПбГУ**

Содержание

1 Вступление	3
2 Математика	4
2.1 Логарифмы	4
2.2 Производная	5
2.3 Интегралы	7
2.4 Методы взятия интегралов	9
2.4.1 Внесение под дифференциал	9
2.4.2 Метод взятия по частям	9
2.5 Определенные интегралы	9
3 Кинетика	9
3.1 Формальная кинетика	9
3.2 Кинетические уравнения	10
3.2.1 Кинетика первого порядка	12
3.2.2 Кинетика второго порядка	15
3.2.3 Реакция общего порядка	18
3.3 Реакции нулевого порядка	19
3.4 Теория преходного состояния	19
3.5 Катализ	23
3.5.1 Гомогенный катализ	23
3.5.2 Гетерогенный катализ	24
3.6 Ферментативный катализ	25
4 Термодинамика	28
4.1 Начала термодинамики	29
4.2 Тепловые законы	30
4.2.1 Закон Лавуазье-Лапласа	30
4.2.2 Закон Гесса	30
4.2.3 Термохимический цикл	31
4.3 Цикл Борна-Габера	31
4.4 Второе начало термодинамики	32
4.5 Свободные энергии	32
4.6 Свободная энергия идеального газа	33
4.7 Равновесие	34

5	Коллигативные свойства растворов	37
5.1	Закон Рауля	38
5.2	Закон Генри	40
5.3	Осмоз	42
6	Электрохимия	42
6.1	Электроды и потенциалы	42
6.2	Стандартный водородный электрод	42
6.3	Законы электролиза Фарадея	42
7	Равновесия в растворах	42
7.1	Равновесия раствор-осадок	42
7.2	Кислотно-основные равновесия	42
7.3	Буферные системы	42
7.4	Гидролиз	42
7.5	Комплексообразование	42
8	Дополнительные материалы	42

1 Вступление

Этот конспект представляет из себя теоретическую часть занятий по химии в ХимЛагере. В начале читатель найдет блок математики, необходимой для наиболее успешного усвоения данного курса, рекомендуется всем его освоить.

При прохождении курса рекомендуется решать задачи из сборника [Методические указания по общей химии](#). Для решения задач можно и нужно использовать таблицы с физическими и химическими константами: [Справочные таблицы](#). Электрохимические потенциалы, которых не хватает в справочных таблицах, можно найти [здесь](#). Так же рекомендуется решать задачи по тематике теории уровня регионального этапа ВСОШ.

2 Математика

2.1 Логарифмы

Существует уже известная нам операция возведения в степень:

$$5^2 = 25$$

Но бывает так, что мы не знаем, в какую степень возводим, но знаем основание степени и результат:

$$5^x = 4$$

В таком случае нам хочется определить степень x . Именно она и будет называться логарифмом.

Опр. 1. Если $a^c = b$ и $a > 0, b > 0, a \neq 1$, тогда c - логарифм числа b по основанию a .

$$\log_a b = c$$

Основное логарифмическое тождество:

$$a^{\log_a b} = b$$

Введем основные свойства логарифмов:

1. $\log_a 1 = 0$
2. $\log_a a = 1$
3. $\log_a xy = \log_a x + \log_a y$
4. $\log_a \frac{x}{y} = \log_a x - \log_a y$
5. $\log_a x^n = n \cdot \log_a x$
6. $\log_{a^n} x = \frac{1}{n} \cdot \log_a x$
7. $\log_a b = \frac{\log_c b}{\log_c a}$

Самые "популярные" логарифмы - это логарифмы по основанию 10 и e . Обозначаются как $\log a / \lg a$ и $\ln a$ соответственно.

Задачи для решения:

Найти:

- 1.

2.2 Производная

Давайте обсудим производные. Откуда получается их необходимость?

Самый простой пример: человек едет в машине, и ему известна зависимость его координат от времени. Он же хочет узнать свою скорость в каждый момент времени. Как ему это сделать?

Для этого была разработана производная. Дадим определение.

Опр. 2. Производной функции $f(x)$ называется такой предел:

$$f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = \frac{df}{dx} = f'_x$$

Последние равенства есть ничто иное как другие обозначения для производной. Рассмотрим график некой функции $f(x)$. Если в некоторой точке x провести к нему касательную, то она будет наклонена под неким углом. Также возьмем некий интервал Δx и рассмотрим значения функции на концах этого интервала.

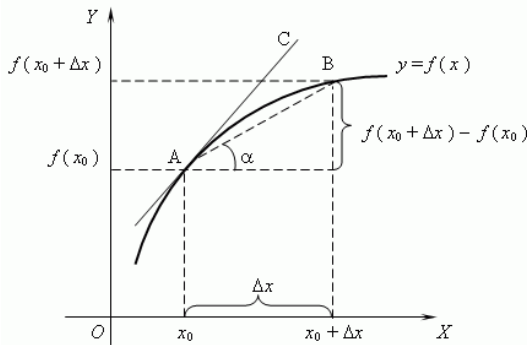


Рис. 1: Так получается производная

Присмотримся к рисунку повнимательнее. Заметим, что если устремлять наш интервал Δx к 0, то точка B будет стремиться к точке A, а хорда AB будет все больше похожа на прямую AC (которая является касательной). Получается, что при устремлении промежу-

точка, угол между нашей прямой АВ и осью ОХ становится таким же, как у касательной!

Так как это прямая, то у любой прямой есть уравнение через угловой коэффициент:

$$y = kx + b$$

Угловой коэффициент k - это тангенс угла наклона прямой по отношению к оси ОХ. Получается, что значение производной в каждой точке функции - значение тангенса угла наклона касательной к функции.

Теперь можно ввести основные правила взятия производной:

1. $(u \pm v)' = u' \pm v'$
2. $(uv)' = u'v + uv'$
3. $\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{u'v - uv'}{v^2}$
4. $(u(v(x)))' = u'_v \cdot v'_x$ - производная сложной функции

Правила взятия производных можно найти в специальных таблицах, а более сложные случаи мы не рассматриваем в данном курсе.

Таблица 1: Таблица производных

Функция	Производная
Const	0
x^n	nx^{n-1}
a^x	$a^x \ln a$
e^x	e^x
$\ln x$	$\frac{1}{x}$
$\log_a x$	$\frac{1}{x \ln a}$
$\sin x$	$\cos x$
$\cos x$	$-\sin x$
\sqrt{x}	$\frac{1}{2\sqrt{x}}$
$\tan x$	$\frac{1}{\cos^2 x}$
$\cot x$	$-\frac{1}{\sin^2 x}$

Задачи мои задачи.

1. Найдите производные следующих функций:

(a) $y = \frac{3x^7}{7}$

(b) $y = \frac{\cot x + 2}{3x}$

(c) $y = 8\sqrt{x} + 7 \sin x$

(d) $y = (2x - 7)^9$

(e) $x = t^6 - 4t^3$

(f) $y = (10 + 5x)^8$

(g) $y = \frac{\tan x - 2}{5x}$

2. Вычислить значение производной в точке

(a)

Дополнение.

Помимо производных важно знать, что такое дифференциал. Фактически, это приращение функции при росте аргумента на бесконечно малую величину. определяется он как произведение производной и приращения:

$$df(x) = f'(x) \cdot dx$$

Если функция от нескольких переменных, то ее полный дифференциал равен:

$$df(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n$$

Важно это становится в термодинамике, когда мы хотим вычислять приращения функций.

2.3 Интегралы

Давайте поймем, как можно возвращаться от производной к исходной функции, например мы знаем зависимость скорости от времени, а хотим знать зависимость координат от времени.

Производная:

$$f(x) \rightarrow f'(x)$$

Неопределенный интеграл

$$f'(x) \rightarrow f(x)$$

Опр. 3. Неопределенным интегралом функции $f(x)$ называется функция $F(x)$, определяемая с точностью до константы C , называемая первообразной

$$\int f(x)dx = F(x) + C$$

При этом функция $F(x)$ т.ч. ее производная равна исходной функции $f(x)$

Замечание про константу: обязательно ее писать, так как при взятии производной она пропадает, однако в первообразной-то она есть, и при ее разных значениях мы получаем разные функции. Для интегралов есть два основных свойства:

$$\int f'(x)dx = f(x) + C$$

$$\int (\alpha f(x) \pm \beta g(x))dx = \alpha \int f(x)dx \pm \beta \int g(x)dx$$

Таблица 2: Таблица интегралов

Интеграл	Функция
$\int dx$	$x + C$
$\int x^n dx$	$\frac{x^{n+1}}{n+1} + C$
$\int \frac{dx}{x}$	$\ln x + C$
$\int a^x dx$	$\frac{a^x}{\ln a} + C$
$\int e^x dx$	$e^x + C$
$\int \sin x$	$-\cos x + C$
$\int \cos x$	$\sin x + C$

Можно найти и более подробные таблицы интегралов, но к более сложным случаям будем обращаться по мере необходимости.

NB! Неопределенный интеграл - это функция, а не число!

2.4 Методы взятия интегралов

2.4.1 Внесение под дифференциал

2.4.2 Метод взятия по частям

Основной закон, который тут работает:

$$\int u dv = uv - \int v du$$

... примеры и задачи...

2.5 Определенные интегралы

Определенный интеграл дает нам площадь под графиком.

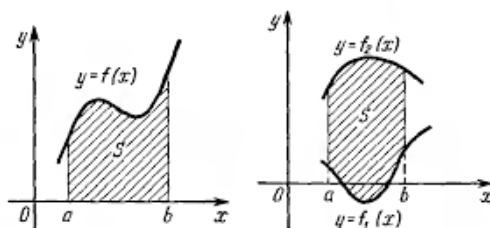


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 2: Определенный интеграл как площадь

Свойства интегралов все дела

3 Кинетика

3.1 Формальная кинетика

Факторы, влияющие на скорость химической реакции (надо уметь назвать минимум 9).

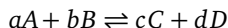
1. Температура

2. Концентрация
3. Давление
4. Природа веществ
5. Гетерогенные - площадь поверхности
6. Агрегатное состояние
7. Интенсивность облучения
8. Наличие катализаторов
9. Растворитель
10. Потенциал электрода/сила тока
11. Форма сосуда (особенно для цепных реакций)
12. Интенсивность радиации (радиолиз)

Опр. 4. *Химическая кинетика - наука о скоростях и механизмах химических реакций, о факторах, влияющих, и явлениях, сопровождающих их.*

3.2 Кинетические уравнения

Представим себе модельную реакцию:



Скорость такой реакции (как и любой) - это изменение концентрации в единицу времени.

$$v = \frac{\Delta n_C}{c \Delta t V} = \frac{\Delta n_D}{d \Delta t V} = -\frac{\Delta n_A}{a \Delta t V} = -\frac{\Delta n_B}{b \Delta t V}$$

Обратите внимание на две вещи. Первое - мы делим на коэффициент в реакции, потому что таким образом мы нормируем все скорости на эквивалент, иными словами мы учитываем то, что какого-то

вещества расходуется в x раз больше другого из-за наличия стехиометрических коэффициентов. Второе - минусы перед скоростями по реагенту А и В. Их количество непрерывно убывает, поэтому уменьшение количества вещества будет отрицательным. Так как мы хотим, чтобы все скорости были положительны, мы должны домножить эту дробь на -1.

Строго говоря, скорость химической реакции - это предел отношения $v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{dC}{dt}$. Поэтому скорость реакции - это производная по концентрации компонента по времени.

При изучении зависимостей концентрации от времени и скорости от концентрации мы будем получать так называемые кинетические уравнения.

Опр. 5. Зависимость вида $C_i = C_i(t)$ называют кинетическим уравнением в интегральной форме.

Пример:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt}$$

Опр. 6. Зависимость вида $v = \frac{dC}{dt} = v(C_1, C_2, \dots, C_n)$ называется кинетическим уравнением в дифференциальной форме.

Пример:

$$v = kC_A^x C_B^y$$

Последний пример является ничем иным, как **законом действующих масс**. Данное правило говорит, что если в реакцию вступают вещества в растворе или газовой фазе, то скорость реакции зависит от их концентрации определенным образом (здесь и далее обозначим скорость реакции за w):

$$w = kC_1^x C_2^y \dots C_n^z$$

k - константа скорости, постоянна при фиксированной температуре и в общем виде не зависит от концентрации веществ. В формулу входят только концентрации реагирующих компонентов, не продуктов.

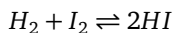
x, y, z - порядки реакции по компоненту 1, 2, 3 и т.д. Сумма всех этих индексов называется общим порядком реакции (??? проверить). Обратите внимание, что порядки реакции не обязательно

совпадают со стехиометрическими коэффициентами! Это ключевой момент.

Каждая реакция может быть разбита на элементарные стадии - такие, что их нельзя разбить на более маленькие. Каждая стадия может быть моно-, би-, тримолекулярной (столкновения большего числа молекул становятся слишком маловероятны чисто из-за теории вероятности). И если данная реакция является элементарной стадией, то тогда порядки по веществам совпадут со стехиометрическими коэффициентами естественным образом, как мы увидим дальше.

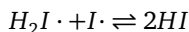
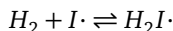
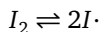
Итак, если коэффициенты не совпадают с порядками - реакция сложная. Однако не обязательно реакция, в которой коэффициенты совпали с порядками по веществам, является элементарной стадией!

Характерным примером является реакция водорода с иодом в газовой фазе. известно, что ее кинетика подчиняется очень простому уравнению.



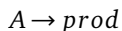
$$w = kC_{H_2}C_{I_2}$$

Однако, как оказалось позже, механизм этой реакции - многостадийный, что неочевидно на первый взгляд.



3.2.1 Кинетика первого порядка

Реакция подчиняется первому порядку, если скорость реакции зависит от концентрации вещества по линейному закону.



Здесь и далее концентрацию реагента А будем обозначать за a , реагента В за b и т.д.

$$w = \frac{da}{dt} = -ka$$

Разделим переменные и решим уравнение:

$$\frac{da}{a} = -kdt$$

Проинтегрируем левую и правую часть:

$$\int \frac{da}{a} = - \int kdt$$

После интегрирования в полученном уравнении будет две константы C , которые можно просто сложить в одну (так как это просто какая-то константа).

$$\ln a = -kt + C$$

Эту константу можно найти исходя из начальных условий. Мы полагаем известной концентрацию реагента при $t=0$, $a = a_0$

$$\ln a_0 = 0 + C$$

$$C = \ln a_0$$

$$\ln a = -kt + \ln a_0$$

$$\ln \frac{a}{a_0} = -kt$$

Потенцируя обе части, выразим концентрацию через начальную концентрацию и время.

$$\frac{a}{a_0} = e^{-kt}$$

$$a = a_0 e^{-kt}$$

Из уравнений видно, что концентрация реагента убывает с ростом времени по экспоненте, а логарифм концентрации - линейно.

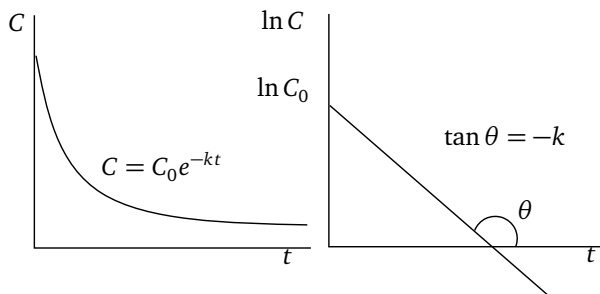


Рис. 3: Кинетика первого порядка

Каждому порядку можно сопоставить время полупревращения - интервал времени, за который концентрация вещества станет равна половине исходной.

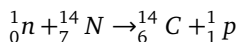
Для реакции первого порядка его можно найти так:

$$\ln \frac{a_0/2}{a_0} = -k\tau_{1/2}$$

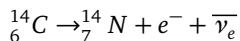
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Кинетике первого порядка подчиняется радиоактивный распад. Поэтому время полупревращения для него называют периодом полураспада, то есть временем, за которое количество радиоактивного изотопа уменьшается в два раза.

Пример: В верхней атмосфере при бомбардировке азота высокоэнергетическими протонами из космоса образуется изотоп углерода-14.



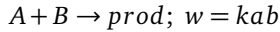
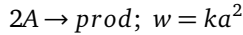
При распаде происходит обратный процесс:



Известно, что в свежих растениях активность углерода составляет 15 распадов/минуту, а в образце окаменевшего дерева - 10 р/мин. Период полураспада углерода составляет 5730 лет. Определите возраст образца (3323 года).

3.2.2 Кинетика второго порядка

Возможно два варианта реакций и кинетических уравнений:



Рассмотрим случай, когда вещество реагирует само с собой.

$$\frac{da}{dt} = -2ka^2$$

Умножение на 2 возникает из-за стехиометрии реакции: реагирует 2 молекулы А одновременно (вспоминаем определение скорости, что она нормируется на коэффициенты). Разделяем переменные и решаем уравнение.

$$\int \frac{da}{a^2} = -2k \int dt$$
$$-\frac{1}{a} = -2kt + C$$

Так как при $t_0 = 0$ $a = a_0$, то мы можем найти константу C .

$$\frac{1}{a} = 2kt + \frac{1}{a_0}$$

$$\frac{1}{a} - \frac{1}{a_0} = 2kt$$

Можно выразить зависимость концентрации от времени, чтобы получить кинетическое уравнение в интегральной форме:

$$a = \frac{a_0}{2ka_0t + 1}$$

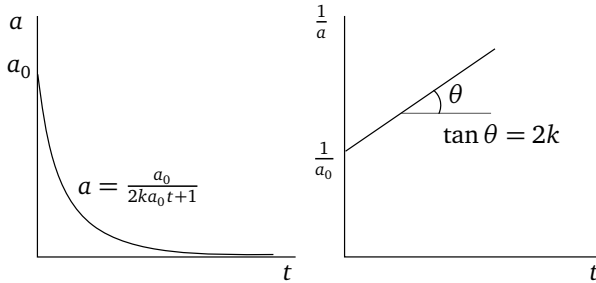


Рис. 4: Кинетика второго порядка с одним компонентом

Теперь рассмотрим случай, когда реагируют два компонента. Новое кинетическое уравнение выглядит так:

$$w = kab$$

Концентрации двух веществ будут всегда связаны между собой, так как реагируют они стехиометрично:

$$a_0 - a = b_0 - b$$

Обозначим разность начальных концентраций за δ :

$$b_0 - a_0 = \delta$$

Эта разность будет сохраняться на протяжении всей реакции:

$$b = a + \delta$$

Подставим это все в кинетическое уравнение.

$$\frac{da}{dt} = -ka(a + \delta)$$

$$\frac{da}{a(a + \delta)} = -kt$$

$$\int \frac{da}{a(a + \delta)} = -kt$$

Если начальные концентрации реагентов не совпадают, то можно представить данную дробь в виде суммы двух дробей.

Математическое отступление: Если есть правильная дробь (наивысшая степень числителя меньше наивысшей степени знаменателя), и ее знаменатель представляется в виде произведения простых многочленов (не выше второй степени) то к ней можно применить разложение на простейшие:

$$\frac{a_0x^n + a_1x^{n-1} + \dots + a_n}{(x-b_0)(x-b_1)\dots(x-b_m)} = \frac{A}{(x-b_0)} + \frac{B}{(x-b_1)} + \dots + \frac{Y}{(x-b_m)}$$

Коэффициенты А, В и прочие можно найти методом неопределенных коэффициентов: привести всю правую часть к общему знаменателю, затем в числителе привести подобные и сравнить коэффициенты при каждой из степеней с коэффициентами в числителе слева.

Конец отступления

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{\delta} \left(\frac{1}{a} - \frac{a}{a+\delta} \right) da &= -kt \\ \int \frac{da}{a} - \int \frac{da}{a+\delta} &= -\delta kt \\ \ln a - \ln(a+\delta) &= -\delta kt + C \end{aligned}$$

Подставим начальные условия и получим, что:

$$\ln a - \ln b = -(b_0 - a_0)kt + \ln a_0 - \ln b_0$$

$$\ln \frac{a}{b} = \ln \frac{a_0}{b_0} + (b_0 - a_0)kt$$

График зависимости координат выглядит следующим образом:

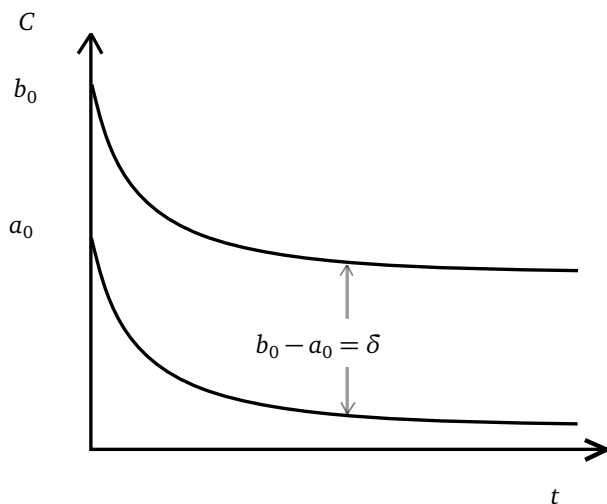


Рис. 5: Кинетика второго порядка с двумя компонентами

3.2.3 Реакция общего порядка

Реакцией общего порядка называют процесс, чье кинетическое уравнение выглядит так:

$$w = ka^\beta; \beta \neq 1$$

Будем решать это дифференциальное уравнение так же, Как другие.

$$\begin{aligned} \int \frac{da}{a^\beta} &= - \int k dt \\ \frac{a^{1-\beta}}{1-\beta} &= -kt + C \\ \frac{a^{1-\beta}}{1-\beta} &= -kt + \frac{a_0^{1-\beta}}{1-\beta} \end{aligned}$$

Итоговое уравнение:

$$\frac{1}{a^{\beta-1}} - \frac{1}{a_0^{\beta-1}} = (\beta-1)kt$$

3.3 Реакции нулевого порядка

Квазипростая реакция, в которой сумма порядков нулевая.

$$\frac{da}{dt} = -k$$

Несложно увидеть, что кинетическое уравнение будет таким:

$$a = a_0 - kt$$

То есть концентрации всех реагентов убывают по линейному закону.

Примеры:

1. гетерогенный катализ в условиях сильной адсорбции реагента
2. фотореакция, когда оптическая плотность велика и свет поглощается полностью
3. проточный реактор, в который реагент поступает с постоянной скоростью

3.4 Теория переходного состояния

Представим себе реакцию водорода с иодом. Для визуализации процесса воспользуемся т.н. координатами реакции. По оси абсцисс откладываются реагенты, продукты и то самое переходное состояние. По оси ординат откладывается энергия всей этой свистопляски. Из важных параметров - энергия активации и энтальпия реакции (тепловой эффект).

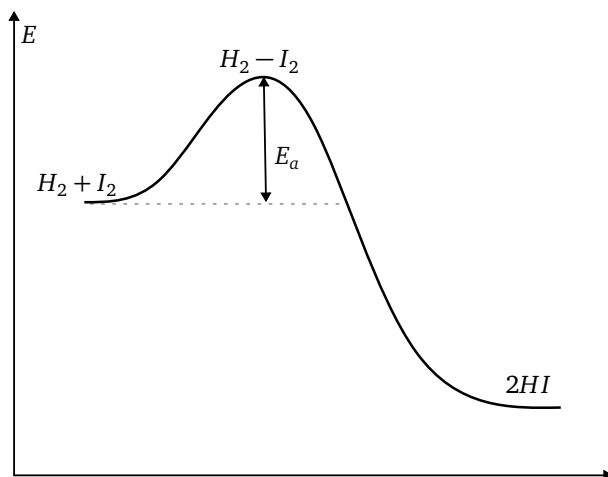


Рис. 6: Энергетическая диаграмма реакции

Эта модель реакции не верна, но показывает нам важнейшие параметры. **Энергия активации** - один из важнейших параметров. Это минимальная энергия, которой должна обладать пара частиц, чтобы между ними протекла реакция. То есть им необходимо переключить энергетический барьер.

Можно рассмотреть распределение Максвелла-Больцмана. Оно показывает нам, какими скоростями обладают молекулы при различных температурах. Площадь под графиком прямо пропорциональна количеству частиц со скоростями в данном интервале. А так как энергия частиц (кинетическая) зависит от скорости, то распределение энергии выглядит схожим образом.

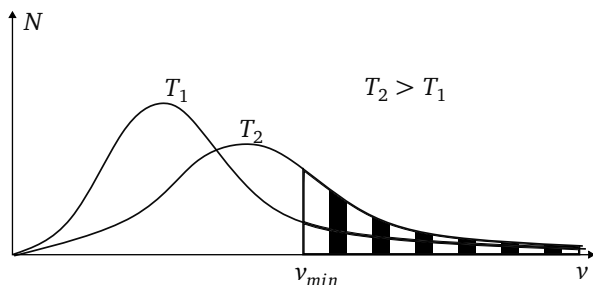


Рис. 7: Распределение Максвелла-Больцмана

Закрашенный участок показывает ту долю молекул, которые обладают минимальной необходимой скоростью для того, чтобы правильно столкнуться. Видно, что при увеличении температуры площадь закрашенной части растет, потому что весь график смещается вправо. Поэтому при повышенной температуре реакция идет быстрее - больше молекул могут преодолеть энергетический барьер.

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Предэкспоненциальный множитель A отражает вероятность удачных столкновений:

- с нужной энергией
- правильными сторонами

В относительно узком интервале температур множитель A и энергия активации не зависят от температуры.

Мы можем прологарифмировать обе части выражения:

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

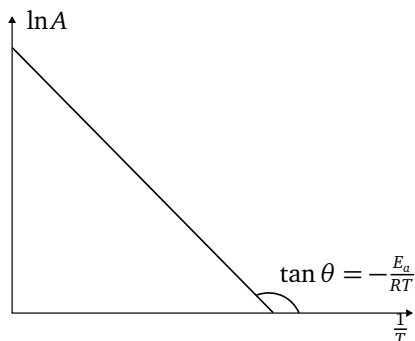


Рис. 8: Получение значения энергии активации из экспериментальных данных

Уравнение **Вант-Гоффа** является еще одним эмпирическим уравнением в кинетике. Правило Вант-Гоффа гласит, что при увеличении температуры на 10 градусов, скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

Заводится эмпирический коэффициент Вант-Гоффа, который есть ничто иное как отношение констант скорости.

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma$$

Или

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Его можно выразить через уравнение Аррениуса:

$$\gamma = e^{\frac{E_a}{RT} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+10} \right)}$$

Про реакции так же верен **принцип микроскопической обратимости**: реакции идут в прямую и обратную сторону одним и тем же путем.

Напоследок обсудим диаграмму реакции иод-водород, более-менее подходящую под реальность.

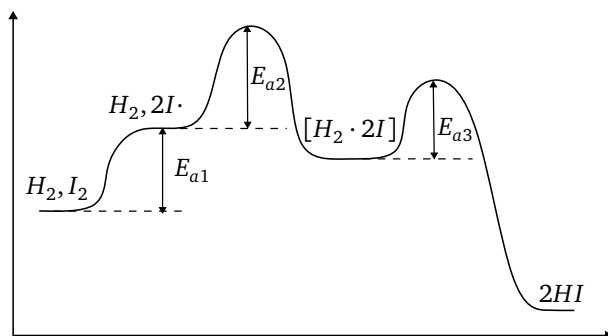


Рис. 9: Диаграмма реакции водорода с йодом (исправленная)

3.5 Катализ

Катализ - явление ускорения реакции при добавлении к ней катализатора.

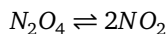
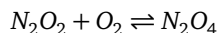
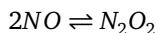
Катализатор - вещество, участвующее в реакции, но не расходуемое в ней.

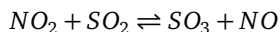
Катализ делится на два класса:

- гомогенный - катализатор находится в одной фазе с субстратом
- гетерогенный - катализатор находится в разных с субстратом фазах

3.5.1 Гомогенный катализ

Пример: металлокатализ, окисление оксида серы. Катализатор уменьшает энергетический барьер, разбивая его на несколько меньших. Из уравнения Аррениуса следует, что при уменьшении энергии активации происходит увеличение константы скорости реакции.





И колесо каталитического цикла (сансары) вращается дальше.

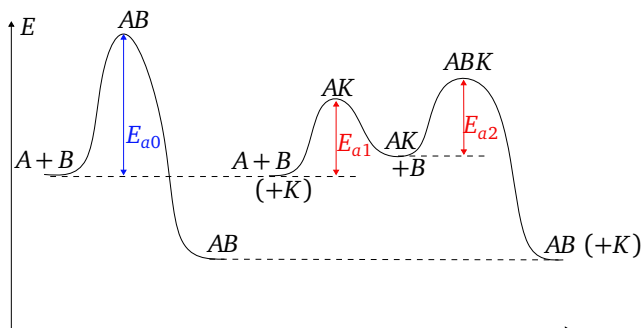


Рис. 10: Диаграмма реакции без катализатора (слева) и с катализатором (справа)

3.5.2 Гетерогенный катализ

Гетерогенный катализ проходит на поверхности раздела двух фаз, например жидкого растворителя и палладия при гидрировании.

Поэтому один из ключевых шагов - адсорбция на поверхности.

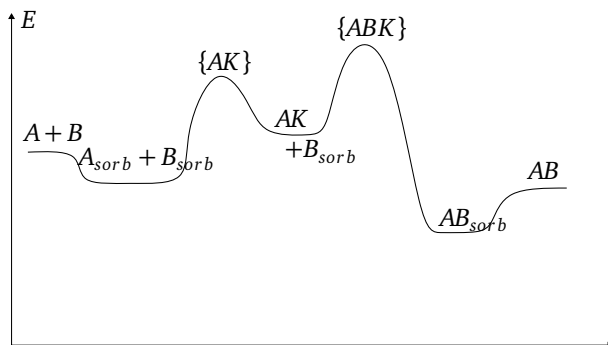
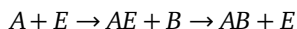


Рис. 11: Диаграмма реакции с гетерогенным катализом

3.6 Ферментативный катализ

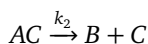
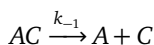
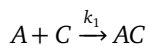
Ферментативный катализ - реакции, проходящие при помощи биологических катализаторов - ферментов. Обычно это высокоэффективные белковые соединения (но не обязательно белковые).

Общую схему ферментативного катализа можно рассмотреть так:



E - это фермент (enzyme).

Одной из классических схем ферментативного катализа является схема Михаэлиса-Ментен.



Здесь C - это катализатор.

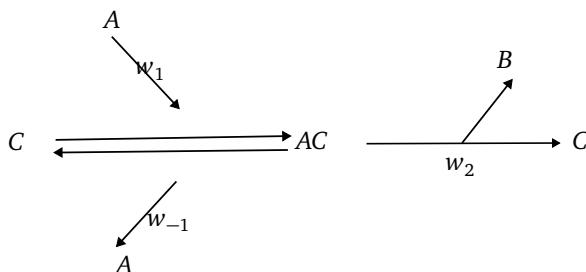


Рис. 12: Схема Михаэлиса-Ментен

Правда, такие реакции не обязательно ферментативные, например, кислотный гидролиз сахарозы так же подчиняется такой кинетике.

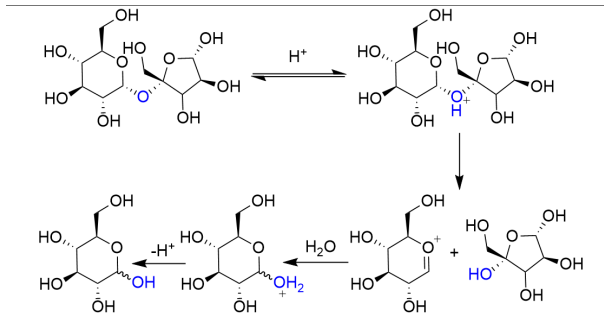


Рис. 13: Гидролиз сахарозы

Скорость всей реакции зависит только от расходования комплекса вещества А с катализатором С.

$$w = k_2[AC]$$

$$\frac{d[AC]}{dt} = k_1ac - k_{-1}[AC] - k_2[AC]$$

Вся ферментативная кинетика построена на квазистационарном приближении: концентрация АС в ходе реакции остается примерно постоянной из-за установления равновесия и быстрого расходования вещества на следующей стадии. Значит, изменение концентрации во времени равно нулю (так как скорость - производная, производная константы - ноль).

$$k_1ac - k_{-1}[AC] - k_2[AC] \approx 0$$

Запишем баланс вещества по ферменту:

$$c_0 = c + [AC]$$

$$c = c_0 - [AC]$$

$$k_1a(c_0 - [AC]) - k_{-1}[AC] - k_2[AC] = 0$$

$$[AC] = \frac{k_1ac}{k_1a + k_{-1} + k_2}$$

Назовем константой Михаэлиса-Ментен следующую дробь:

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

В таком случае можно сделать преобразование:

$$[AC] = \frac{ac_0}{a + K_M}$$

$$w = \frac{k_2 c_0 a}{a + K_M}$$

Получается, что реакция первого порядка по катализатору и сложного - по субстрату.

При устремлении концентрации А к бесконечности получим, что скорость зависит лишь от концентрации фермента.

$$[AC]_{a \rightarrow \infty} = \frac{ac_0}{a} = c_0$$

$$w_{\infty} = k_2 c_0$$

При очень низких значениях концентрации А дробь сокращается наоборот.

$$[AC]_{a \rightarrow 0} = \frac{c_0 a}{K_M}$$

$$w_0 = k_2 \frac{c_0 a}{K_M} = \frac{w_{\infty}}{K_M} a$$

Таким образом, на низких концентрациях субстрата скорость реакции линейно зависит от концентрации.

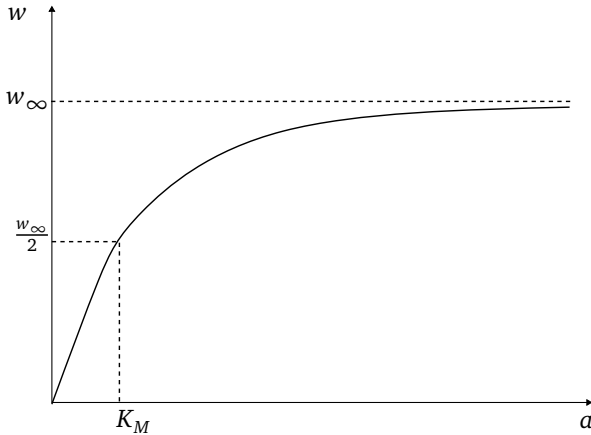


Рис. 14: Кинетика ферментативного катализа

Получается, что константа Михаэлиса - это такая концентрация субстрата, что скорость реакции составляет половину от максимально возможной.

4 Термодинамика

Термодинамика работает с сиситемами.

Опр. 7. Система - ограниченная область пространства в которой находятся интересующие нас химические вещества.

Границы этой области могут быть произвольными и не обязательно материальными.

Какие же бывают системы? Глобально они делятся на три вида по тому, что возможно перенести через их границу:

- открытые (m, Q)
- закрытые (Q)
- изолированные (ничего)

4.1 Начала термодинамики

I начало термодинамики (ИНТД):

Энергия не возникает из ниоткуда и не исчезает в никуда, лишь переходит из одной формы в другую.

Пример: Теплота может переходить в работу (нагрели газ - расширился) и работа в теплоту (потерли руку об стол и она нагрелась).

Для описания системы заводятся параметры состояния, которые бывают двух видов: интенсивные и экстенсивные.

Интенсивные параметры не зависят от количества вещества, и верны для любого количества данной части системы (в равновесии).

Параметры:

- температура
- давление
- концентрация
- плотность

Экстенсивные - наоборот.

Параметры:

- объем
- масса
- количество вещества

Для описания состояния системы используются функции состояния.

Опр. 8. *Функция состояния - функция, значение которой определяется лишь параметрами системы, но не путем перехода.*

Одна из таких функций - внутренняя энергия U . Если мы подведем к идеальному газу некое количество теплоты Q , то внутренняя энергия изменится так:

$$Q = \Delta U + W = \Delta U + p\Delta V$$

$$\delta Q = dU + pdV$$

Это выражение является формульной формулировкой ИНТД.

Если объем системы постоянен, то изменение внутренней энергии при постоянном объеме - тепловой эффект процесса.

$$\Delta U = Q_V$$

Введем новую функцию: энтальпию.

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = \delta Q = -pdV + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp$$

При постоянном давлении:

$$\Delta H = \Delta Q_p$$

То есть изменение энтальпии при постоянном давлении - тепловой эффект процесса. Если изменение энтальпии отрицательно - процесс экзотермический (система теряет энергию), если положительно - эндотермический (система получает энергию).

Для каждого вещества вводится стандартная энтальпия образования.

$$\Delta H_{298}^{\circ}$$

За ноль ее принимают для всех простых веществ.

4.2 Тепловые законы

4.2.1 Закон Лавуазье-Лапласа

Тепловой эффект прямой реакции равен тепловому эффекту обратной реакции с обратным знаком.

4.2.2 Закон Гесса

Тепловой эффект химической реакции зависит от природы и состояния конечных и начальных веществ и не зависит от пути протекания процессов. Отсюда же и получается формула для энтальпии процессов:

$$\Delta_r H^{\circ} = \sum \Delta_f H^{\circ}(\text{products}) - \sum \Delta_f H^{\circ}(\text{reagents})$$

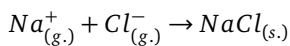
4.2.3 Термохимический цикл

Тепловой эффект термохимического цикла равен нулю (откуда ушли, туда и пришли).

4.3 Цикл Борна-Габера

Это термохимический цикл, который позволяет вычислить энергию кристаллической решетки.

Представим себе реакцию:



$$\Delta_r H = U_{cryst.}$$

Цикл Борна-Габера отлично представляется в виде диаграмм.

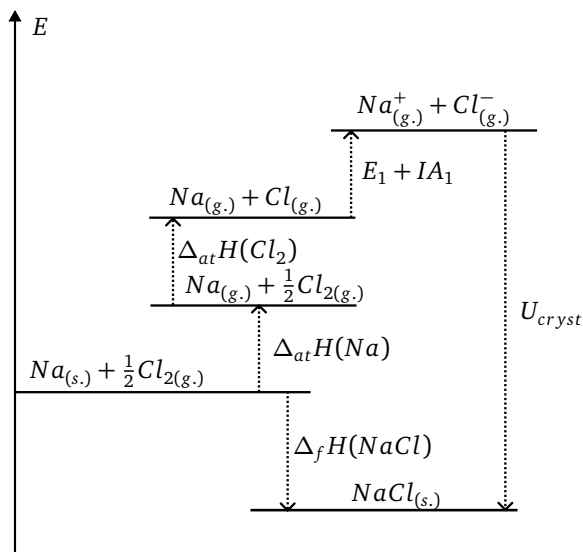


Рис. 15: Цикл Борна-Габера

Одним из ключевых принципов, которые были получены в термодинамике, является принцип **Бертло-Томпсона**:

Наиболее выгодны реакции с максимальным тепловым эффектом.

4.4 Второе начало термодинамики

Введем понятие энтропии, или приведенной теплоты:

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

У нее есть и другое определение, через меру "упорядоченности" но не в том смысле, как это обычно преподносят.

$$S = k \ln w$$

Где k - постоянная Больцмана, а w - термодинамическая вероятность, число микросостояний, которыми реализуется данное макросостояние.

Само **второе начало**:

Невозможна самопроизвольная передача теплоты от холодного тела к горячему (Клаузиус).

В изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые связаны с увеличением энтропии.

Третье начало термодинамики:

При 0К энтропия идеального кристалла - 0. (вообще не так, но для нас так).

4.5 Свободные энергии

Так как энтропия и энтальпия это как бы частные случаи (на самом деле беда с переменными характеристичными).

То заведем две функции:

$$G = H - TS; F = U - TS$$

Первая - свободная энергия Гиббса (при постоянном давлении), вторая - свободная энергия Гельмгольца (при постоянном объеме).

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

Условие самопроизвольности процесса:

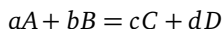
$$\Delta G < 0$$

4.6 Свободная энергия идеального газа

Для идеального газа свободная энергия Гиббса выражается следующей формулой:

$$G_T(A) = G_T^\circ(A) + RT \ln \frac{P_A}{P^\circ}$$

Представим себе модельную реакцию:



$$\Delta_r G_T = cG(C) + dG(D) - aG(A) - bG(B)$$

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^b}$$

Обращаю внимание, что то, что справа - не константа равновесия!

По-другому свободная энергия Гиббса выражается так:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$$

Изменение энтальпии и энтропии высчитывается так же, как и для свободной энергии Гиббса.

Как пересчитать энтальпию и энтропию на другие температуры?

Для этого существуют специальные формулы: формулы Кирхгофа.

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta S(T_2) = \Delta S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Если же изменение теплоемкости в ходе процесса незначительно зависит от температуры, то для энтальпии можно применить трюк:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + C_p \Delta T$$

Но вообще оказывается, что можно просто забыть часто на это изменение, так как если мы выразим в формуле, то получим:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta_r S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \approx \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ$$

Так как два интеграла друг друга взаимно уничтожат.

Пример про азот.

4.7 Равновесие

Равновесие случается, когда параметры системы постоянны во времени и в ней нет потоков энергии и вещества. (не путать со стационарным состоянием) Знакомая нам формула:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln \frac{\left(\frac{p_C}{p^\circ}\right)^c \left(\frac{p_D}{p^\circ}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^\circ}\right)^b}$$

При равновесии изменение свободной энергии Гиббса равно нулю:

$$\Delta_r G = 0$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K$$

Здесь R - константа равновесия, произведение *равновесных* давлений!

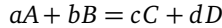
Эта константа может быть выражена как:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

Зависит она лишь от температуры.

Упражнение на выражение констант друг из друга. Константы равновесия могут быть записаны через парциальные давления, через мольные доли реагентов, через концентрации.

Рассмотрим модельную реакцию:



Термодинамическая константа равновесия будет записываться так:

$$K = \frac{\left(\frac{p_C}{p^o}\right)^c \left(\frac{p_D}{p^o}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{p^o}\right)^a \left(\frac{p_B}{p^o}\right)^b}$$

Или, по-другому:

$$K = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} \left(\frac{1}{p^o}\right)^{(c+d-a-b)}$$

Заметим, что мы получили выражение, в котором имеется отношение произведения парциальных давлений продуктов в степенях реакции к произведению парциальных давлений реагентов в степенях коэффициентов, а так же стандартное давление в степени разности коэффициентов.

Для упрощения нам жизни, заметим, что эта степень — изменение количества вещества в реакции, поэтому обзовем сумму $c + d - a - b = \Delta \nu$.

Итого, имеем:

$$K = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} \left(\frac{1}{p^o}\right)^{\Delta \nu} \quad (4.1)$$

Отсюда достаточно несложно выражаются все остальные виды констант.

- Константа через парциальные давления.

Выражается прямо из уравнения (4.1):

$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

$$K_p = K(p^o)^{\Delta \nu}$$

$$K_p = \frac{K}{\left(\frac{1}{p^o}\right)^{\Delta \nu}}$$

Интересный случай получается, когда изменение количества вещества равно нулю — термодинамическая константа и константа через давления оказываются равны: $K_p = \frac{K}{(\frac{1}{p^o})^{\Delta \nu}} = K$

- Константа через концентрации

Воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона: $pV = \nu RT$. Отсюда выразим концентрацию как $C = \frac{\nu}{V}$, и получим: $p = CRT$. Теперь легко заметить, что мы можем записать это выражение для каждого парциального давления.

$$K = \frac{(\frac{C_C RT}{p^o})^c (\frac{C_D RT}{p^o})^d}{(\frac{C_A RT}{p^o})^a (\frac{C_B RT}{p^o})^b} \quad (4.2)$$

Вынесем из выражения (4.2) постоянные величины - R, T и p^o :

$$K = \frac{(C_C)^c (C_D)^d}{(C_A)^a (C_B)^b} \left(\frac{RT}{p^o} \right)^{(c+d-a-b)} = \frac{(C_C)^c (C_D)^d}{(C_A)^a (C_B)^b} \left(\frac{RT}{p^o} \right)^{\Delta \nu}$$

$$K_c = \frac{(C_C)^c (C_D)^d}{(C_A)^a (C_B)^b} \Rightarrow K_c = \frac{K}{(\frac{RT}{p^o})^{\Delta \nu}}$$

- Константа через молярные доли.

На первый взгляд, эта константа кажется самой сложной, но ее вывод не должен пугать нас, постараемся изложить его здесь в понятном виде. Итак, начинаем мы снова с уравнения (4.1), а так же с определения молярной доли:

$$\chi_i = \frac{\nu_i}{\sum \nu_i} \quad (4.3)$$

где ν_i - количество вещества i-го соединения, а $\sum \nu_i$ сумма количества вещества всех соединений в системе. Из уравнения Менделеева-Клапейрона получим:

$$pV = \nu RT \Rightarrow \nu = \frac{pV}{RT}$$

Подставим в уравнение (4.3), и выразим мольную долю

$$\chi_i = \frac{\frac{p_i V}{RT}}{\frac{p_1 V}{RT} + \frac{p_2 V}{RT} + \frac{p_3 V}{RT} + \dots + \frac{p_n V}{RT}} = \frac{p_i}{p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n} = \frac{p_i}{p} \quad (4.4)$$

здесь p_i - давление i -го компонента, а p - общее давление в системе (по закону Дальтона оно равно сумме парциальных). Остается лишь выразить из уравнения (4.4) p_i и отправить с ним в выражение (4.1).

$$K_\chi = \frac{(\chi_C)^c (\chi_D)^d}{(\chi_A)^a (\chi_B)^b}$$

$$K = \frac{(\chi_C p_C)^c (\chi_D p_D)^d}{(\chi_A p_A)^a (\chi_B p_B)^b} \left(\frac{1}{p^o}\right)^{\Delta \nu} = \frac{(\chi_C)^c (\chi_D)^d}{(\chi_A)^a (\chi_B)^b} p^{(c+d-a-b)} \left(\frac{1}{p^o}\right)^{\Delta \nu} = K_\chi \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\Delta \nu} \Rightarrow$$

$$K_\chi = \frac{K}{\left(\frac{p}{p^o}\right)^{\Delta \nu}} = K \left(\frac{p^o}{p}\right)^{\Delta \nu}$$

А теперь, когда у нас есть связь константы каждого вида с термодинамической константой, мы можем получить из любой любую.

$$K = K_p \left(\frac{1}{p^o}\right)^{\Delta \nu} = K_C \left(\frac{RT}{p^o}\right)^{\Delta \nu} = K_\chi \left(\frac{p}{p^o}\right)^{\Delta \nu}$$

5 Коллигативные свойства растворов

Опр. 9. Коллигативные свойства - те, которые не зависят от природы веществ растворенного вещества и растворителя, а только от концентрации.

Рассмотрим бинарную систему А-В. Изучим зависимость давления пара над раствором от его концентрации и обнаружим занятую вещь: в областях низких концентраций А и очень высоких концентраций А давление пара над раствором почти линейно зависит от концентрации раствора.

5.1 Закон Рауля

Франсуа Рауль открыл опытным путем **закон**: давление пара одного из компонентов раствора над этим раствором линейно зависит от концентрации этого компонента (обычно в узком диапазоне концентраций).

$$p_i = p_i^{\circ} x_i$$

Где p_i° - давление пара над чистым компонентом i , x_i - мольная доля компонента i . Растворы, для которых это соотношение верно во всем диапазоне концентраций называют **идеальными**. На практике близкими к идеальным оказываются растворы близких друг к другу веществ (например, гомологичные или изомерные алканы) по своим химическим и физическим свойствам.

Так как по закону Дальтона давление газа - сумма давлений его составляющих, запишем, какое давление будет над идеальным раствором, для которого верен закон Рауля:

$$p = p_A + p_B = p_A^{\circ} x_A + p_B^{\circ} x_B$$

Так как сумма мольных долей по определению равна 1, можем переписать выражение:

$$p = p_A^{\circ} x_A + p_B^{\circ} x_B = p_A^{\circ} (1 - x_B) + p_B^{\circ} x_B = p_A^{\circ} - x_B (p_A^{\circ} - p_B^{\circ})$$

Это очень важный результат: мы получили, что общее давление пара (сумма давлений компонентов) зависит от концентрации В (растворенного вещества) по линейному закону. Причем, когда мольная доля В равна 0 и 1, давления равны давлениям чистых компонентов (проверьте подстановкой).

Тогда мы можем построить график зависимости парциальных давлений и общего давления от концентрации компонента В.

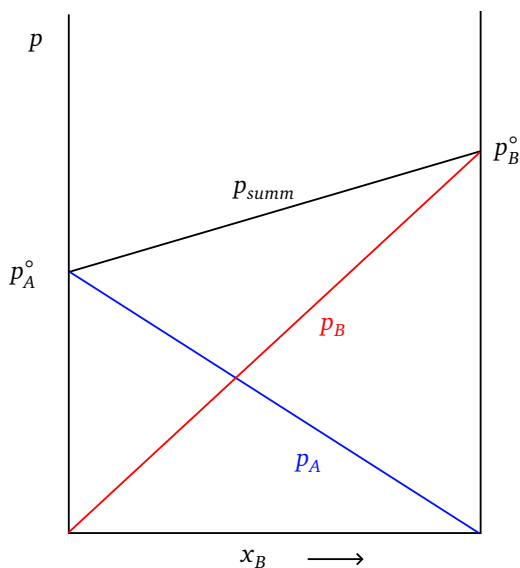


Рис. 16: Зависимость давления пара над идеальным раствором от состава

Для реальных растворов будут проявляться так называемые отклонения от закона Рауля. Грубо говоря, их можно свести к силе межмолекулярных взаимодействий: если молекулы компонентов раствора взаимодействуют друг с другом лучше, чем внутри одного компонента, то давление над раствором будет ниже, чем говорит закон Рауля (давление "проседает"). Если же наблюдается обратная ситуация, то давление пара над раствором будет наоборот больше (компоненты "сбегают из раствора").

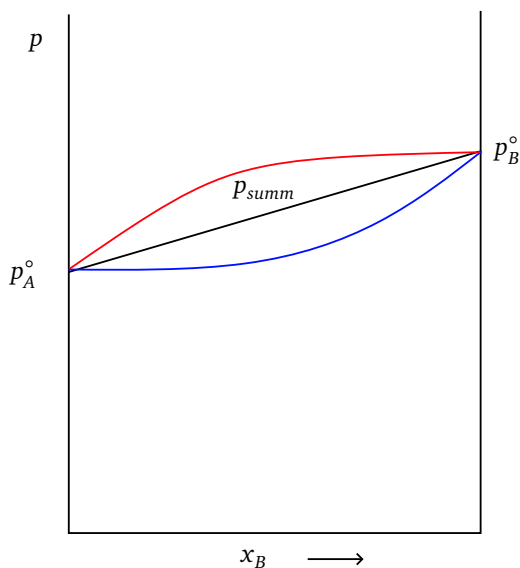


Рис. 17: Отклонения от закона Рауля для реальных растворов

5.2 Закон Генри

Второй закон, касающийся растворов, называется **законом Генри**: концентрация газа, растворенного в жидкости, прямо пропорциональна давлению этого газа над жидкостью.

$$x_i = K_H p_i$$

Что нам говорит этот закон? Он уточняет, как выглядит график давления от состава раствора. Оказывается, в нем есть два участка линейности (как упоминалось ранее): в области низких концентраций вещества В и в области больших.

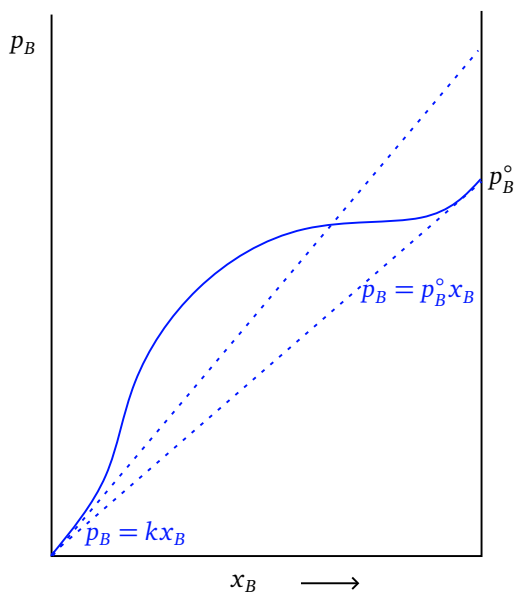


Рис. 18: Закон Рауля и закон Генри на примере давления компонента В

5.3 Осмос

6 Электрохимия

6.1 Электроды и потенциалы

6.2 Стандартный водородный электрод

6.3 Законы электролиза Фарадея

7 Равновесия в растворах

7.1 Равновесия раствор-осадок

7.2 Кислотно-основные равновесия

7.3 Буферные системы

7.4 Гидролиз

7.5 Комплексообразование

8 Дополнительные материалы

В этом разделе читатель найдет материалы для подготовки к решению задач, а так же список учебников и методических пособий по химии, которые автор счел крайне полезными для понимания химии.

Книги:

1. *Housecroft, Sharpe, Inorganic Chemistry* - один из лучших и современных учебников по неорганике, с хорошей и понятной подачей материала. Единственным минусом для некоторых людей может оказаться то, что он существует только на языке оригинала, на английском
2. Клейден (*Clayden, Greeves, Organic Chemistry*) - лучший учебник (или один из лучших) для изучения органики с нуля. Суще-

ствуется как английские издания (лучше), так и русские (в них может не хватать глав)

3. *Лилич, Хрипун. Растворы как химические системы: донорно - акцепторные взаимодействия* - хорошо объясняют растворные явления с точки зрения химии (как разбавленные, так и концентрированные водные растворы).
4. *Peter Sykes - a Guidebook to mechanism in organic chemistry* - отличная книга, объясняющая механизмы в органических реакциях. На английском.
5. *Кольман, Рём - Наглядная биохимия*. Атлас по биохимии, короткие выжимки из больших учебников. Существует как на русском, так и на английском языке.

Пособия:

1. *Сальников. Органическая химия для олимпиадников*. Неплохая выжимка из множества учебников по органике под олимпиады.
2. *Кутузов Я.А., Дмитриев И.А. Решение через эквиваленты* - небольшая **методичка** о решении задач через метод эквивалентов. Максимально рекомендуется к прочтению.