
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	10
3.1 Формальная кинетика	10
3.2 Кинетические уравнения	11
3.2.1 Кинетика первого порядка	13
3.2.2 Кинетика второго порядка	15
3.2.3 Реакция произвольного порядка	19
3.2.4 Реакции нулевого порядка	19
3.3 Теория переходного состояния	20
3.4 Катализ	23
3.4.1 Гомогенный катализ	23
3.4.2 Гетерогенный катализ	24
3.5 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 Криоскопия и эбулиоскопия	41
5.4 Осмос	45
6 Электрохимия	48
6.1 Электроды и потенциалы	48
6.2 Стандартный водородный электрод	48
6.3 Законы электролиза Фарадея	48
7 Равновесия в растворах	48
7.1 Равновесия раствор-осадок	48
7.1.1 Произведение растворимости	48
7.1.2 Ионное произведение	50
7.2 Кисотно-основные равновесия	51
7.3 Буферные системы	51
7.4 Гидролиз	51
7.5 Комплексообразование	51
8 Дополнительные материалы	51

1 Вступление

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

При изучении 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**. Также рекомендуется решать задачи по тематике теории уровня регионального этапа ВСОШ.

По прочтении этого пособия, кто-то может обвинить автора в нестрогости формулировок, особенно касающихся некоторых физико-химических аспектов. Отчасти этот человек будет прав, но отмечу, что данный курс является лишь вводным и направлен на создание общего представления о физической химии. За более строгими формулировками стоит обратиться в учебники по физической химии, например "Физическая химия" Никольского или "Physical Chemistry" Эткинса.

По поводу любых опечаток, ошибок или неточностей, а так же предложений, писать на почту: **yaroslavkutuzoff@yandex.ru**. Любая обратная связь приветствуется.

Удачного изучения физической химии!

2 Математика

2.1 Логарифмы

Существует известная всем 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.

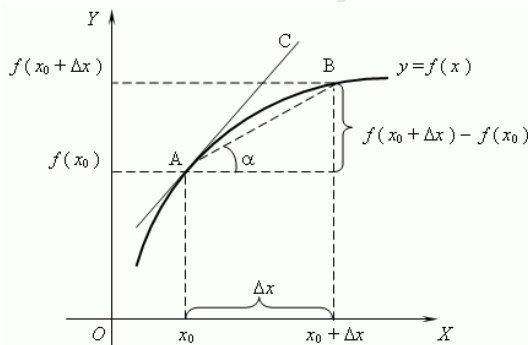


Рис. 1: Так получается производная

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}	$\frac{1}{2 \cdot \sqrt{x}}$
$tg x$	$\frac{1}{\cos^2 x}$
$ctg x$	$-\frac{1}{\sin^2 x}$

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

Метод основан на определении дифференциала:

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

Поэтому, если мы заметим, что интеграл содержит в себе часть, которая выглядит, как готовая производная, можно занести эту часть под дифференциал. Для понятности приведем пример:

$$\int \frac{\ln x dx}{x}$$

Здесь мы можем увидеть, что в интеграле записан дифференциал логарифма x . Поэтому мы можем переписать выражение:

$$\int \frac{\ln x dx}{x} = \int \ln x d(\ln x) = \frac{(\ln x)^2}{2} + C$$

Подобный метод можно применять и к более сложным интегралам.

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.

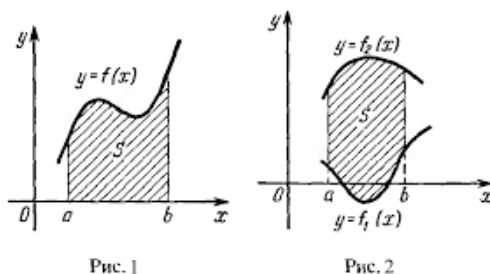


Рис. 2: Определенный интеграл как площадь

Свойства определенных интегралов абсолютно аналогичны свойствам неопределенных.

3 Кинетика

3.1 Формальная кинетика

Факторы, влияющие на скорость химической реакции.

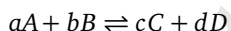
1. Температура
2. Концентрация
3. Давление
4. Природа веществ
5. Гетерогенные - площадь поверхности
6. Агрегатное состояние
7. Интенсивность облучения
8. Наличие катализаторов
9. Растворитель
10. Потенциал электрода/сила тока

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 количества вещества за время в единице реакционного пространства (объема или площади).

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

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 ν 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 $\nu = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{dC}{dt}$. 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(и) вида $C_i = C_i(t)$ называют кинетическим уравнением в интегральной форме.*

Пример:

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

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

Пример:

$$w = kC_A^x C_B^y$$

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).

Простая реакция - состоящая из одной стадии. Для простых реакций может быть сформулирован **законом действия 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):

$$w = kC_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_n^{\nu_n}$$

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

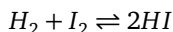
ν_1, ν_2, ν_n - порядки реакции по компоненту 1, 2, 3 и т.д. Сумма всех этих индексов называется общим порядком реакции.

В сложных реакциях, состоящих из многих стадий, порядки по веществам могут не совпадать со стехиометрическими коэффициентами. Однако, если они постоянны, то можно сформулировать **обобщенный закон действия масс**:

$$w = kC_1^{\beta_1} C_2^{\beta_2} \dots C_n^{\beta_n}$$

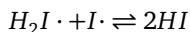
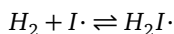
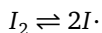
Итак, если коэффициенты не совпадают с порядками - реакция сложная. Однако не обязательно реакция, в которой коэффициенты совпали с порядками по веществам, является элементарной стадией!

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. Логарифмические координаты называют линеаризующими - в них зависимость становится прямой. В таком случае облегчается поиск константы скорости

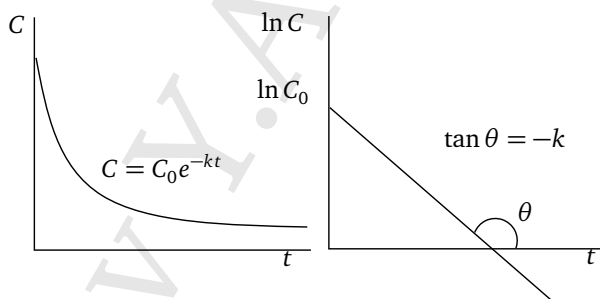


Рис. 3: Кинетика первого порядка

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

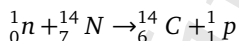
Для реакции первого порядка его можно найти так:

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

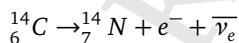
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

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.



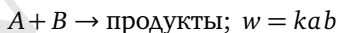
При распаде происходит обратный процесс:



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:

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

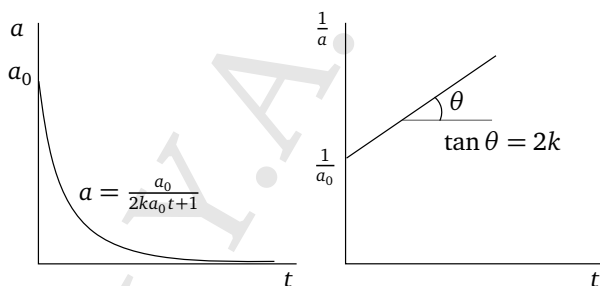


Рис. 4: Кинетика второго порядка с одним компонентом

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

$$\int \frac{1}{\delta} \left(\frac{1}{a} - \frac{a}{a + \delta} \right) da = -kt$$

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

$$\ln a - \ln(a + \delta) = -\delta kt + C$$

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:

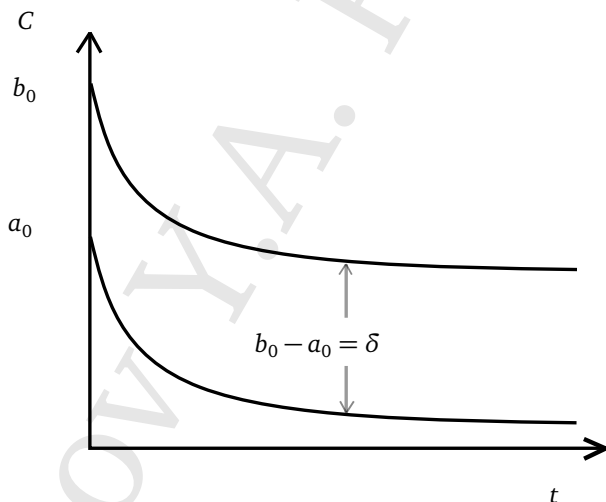


Рис. 5: Кинетика второго порядка с двумя компонентами

3.2.3 Реакция произвольного порядка

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

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

Будем решать это дифференциальное уравнение так же, как другие.

$$\int \frac{da}{a^\beta} = - \int k dt$$

$$\frac{a^{1-\beta}}{1-\beta} = -kt + C$$

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

Итоговое уравнение:

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

3.2.4 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

3.3 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 системы. Из важных параметров - энергия активации и энтальпия реакции (тепловой эффект).

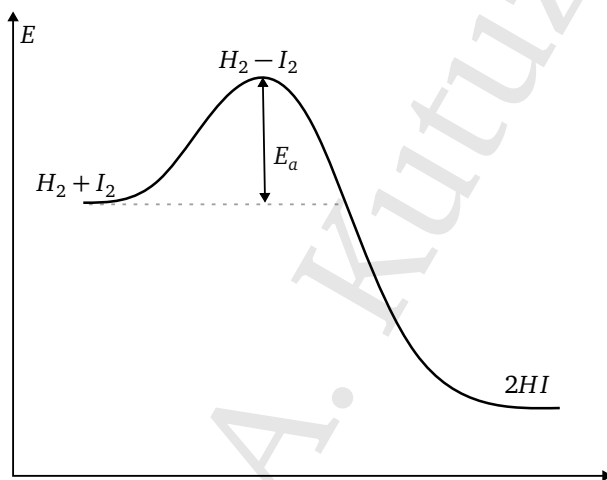


Рис. 6: Энергетическая диаграмма реакции

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 переключиться 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.

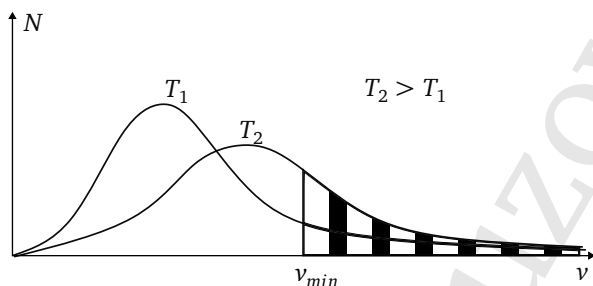


Рис. 7: Распределение Максвелла-Больцмана

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:

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

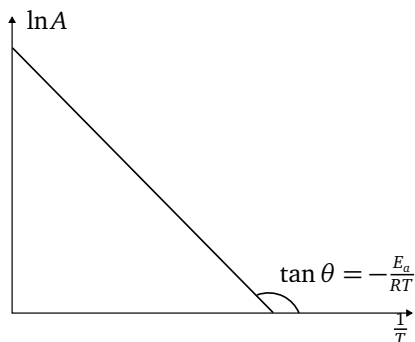


Рис. 8: Получение значения энергии активации из экспериментальных данных

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 температурный коэффициент Вант-Гоффа, который является отношением констант скорости.

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

Или

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

Можно воспользоваться уравнением Аррениуса, чтобы выразить температурный коэффициент:

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

Про реакции также 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.

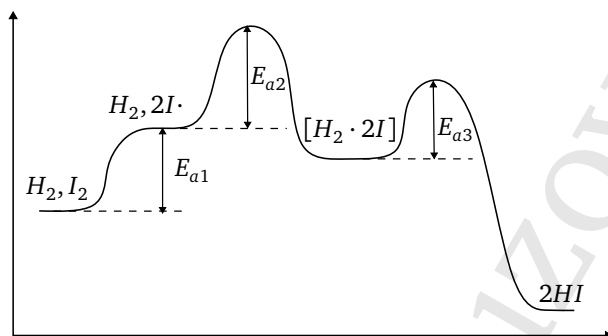


Рис. 9: Диаграмма реакции водорода с йодом (исправленная)

3.4 Катализ

Катализ- явление ускорения реакции при добавлении к ней катализатора.

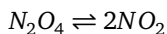
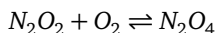
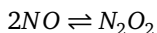
Катализатор - вещество, участвующее в реакции, но не расходуемое в ней.

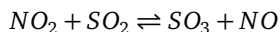
Катализ делится на два класса:

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

3.4.1 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.

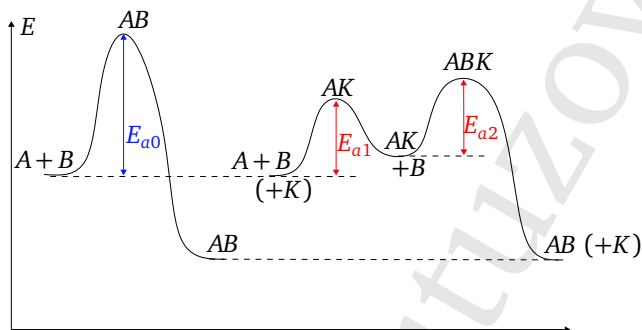


Рис. 10: Диаграмма реакции без катализатора (слева) и с катализатором (справа)

3.4.2 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.

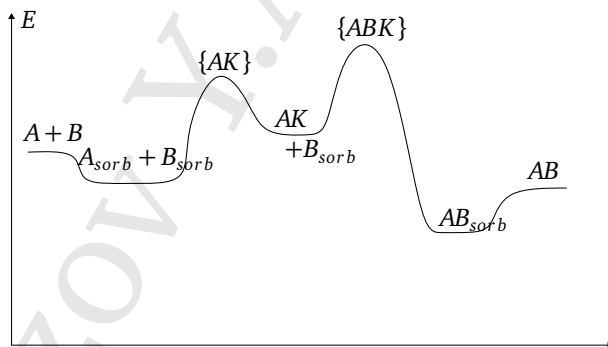
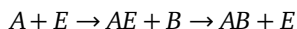


Рис. 11: Диаграмма реакции с гетерогенным катализом

3.5 Ферментативный катализ

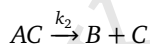
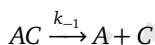
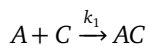
Ферментативный катализ - реакции, проходящие при помощи биологических катализаторов - ферментов. Обычно это высокоэффективные белковые соединения (но не обязательно белковые).

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.

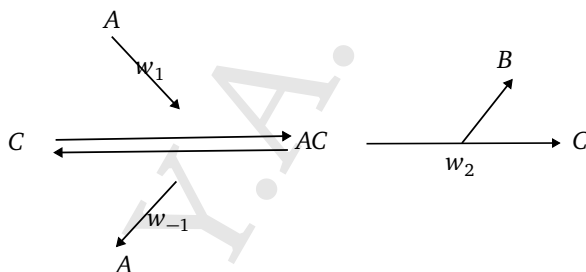


Рис. 12: Схема Михаэлиса-Ментен

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

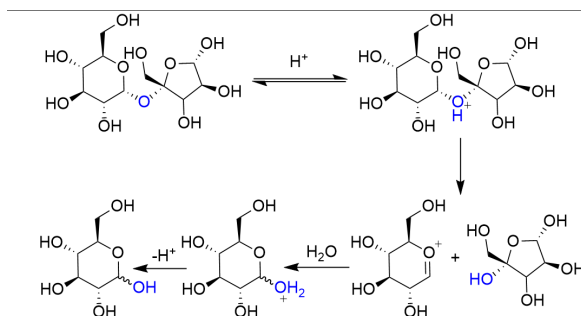


Рис. 13: Гидролиз сахарозы

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. При стремлении концентрации субстрата к бесконечности скорость реакции асимптотично стремится к постоянному значению (Рис. 14).

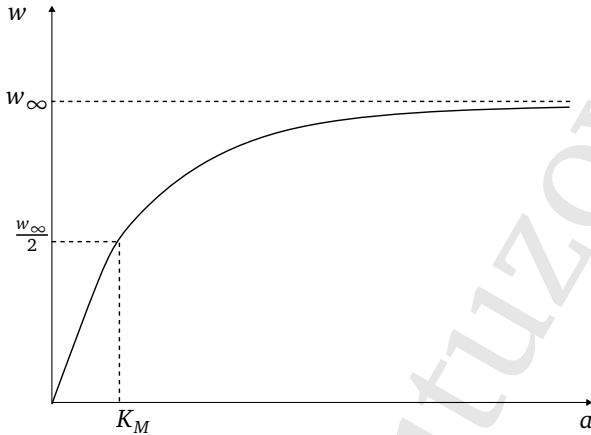


Рис. 14: Кинетика ферментативного катализа

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 ИТД.

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:

$$aA + bB = cC + dD$$

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

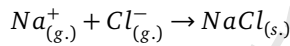
4.2.3 Термохимический цикл

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.

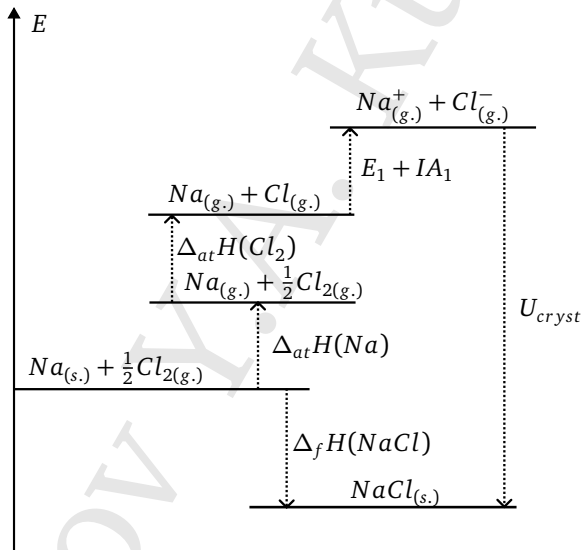


Рис. 15: Цикл Борна-Габера

Одним из ключевых принципов, которые были получены в термодинамике, является принцип **Берто-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 0 К 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:

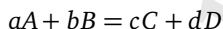
$$\Delta G < 0$$

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:



$$\Delta_r G_T = cG_T(C) + dG_T(D) - aG_T(A) - bG_T(B)$$

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

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!

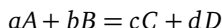
Эта константа может быть выражена как:

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

Зависит она лишь от температуры.

Упражнение на выражение констант друг из друга. Константы равновесия могут быть записаны через парциальные давления, через молярные 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 мольные 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 мольной 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). Остаетс лишь выразить из уравнения (4.4) p_i и отправитьс 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).

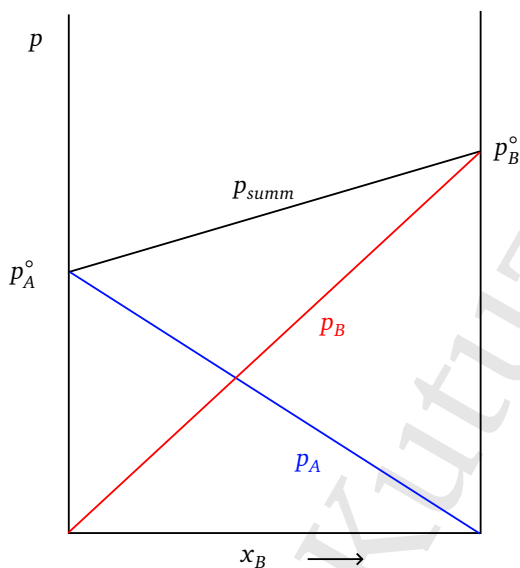


Рис. 16: Зависимость давления пара над идеальным раствором от состава

Для реальных растворов будут проявляться так называемые отклонения от закона Рауля (см. рис. 17). 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").

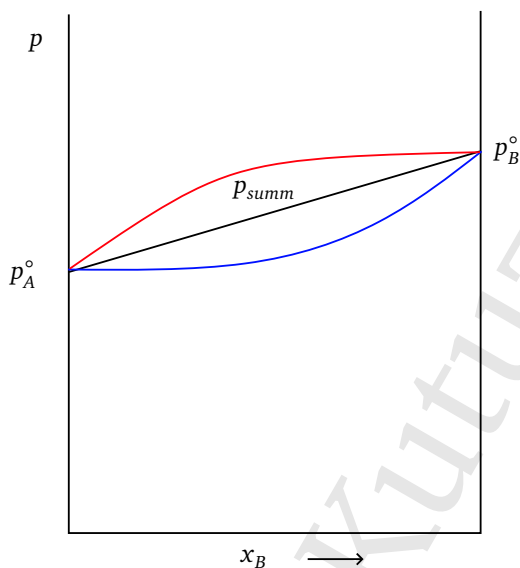


Рис. 17: Отклонения от закона Рауля для реальных растворов

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).

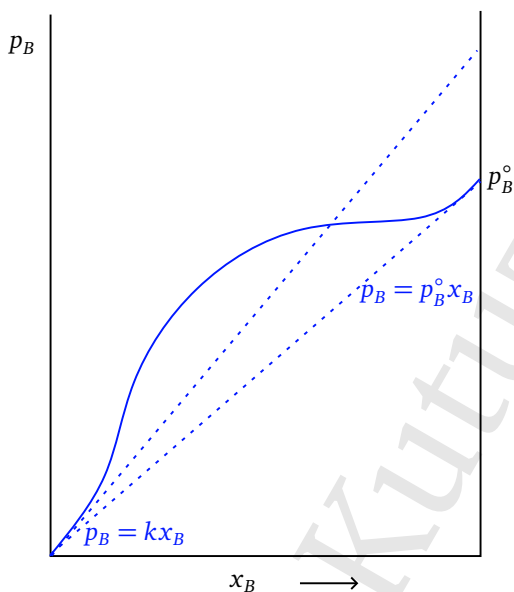


Рис. 18: Закон Рауля и закон Генри на примере давления компонента В

Здесь видно, что когда компонента В мало, он играет роль растворенного вещества и давление его пара подчиняется закону Генри. Когда компонента В много, он играет роль растворителя, и его давление подчиняется закону Рауля.

5.3 Криоскопия и эбулиоскопия

Из закона Рауля следуют очень важные свойства растворов. Рассмотрим фазовую диаграмму воды и воды, в которой растворено некоторое вещество.

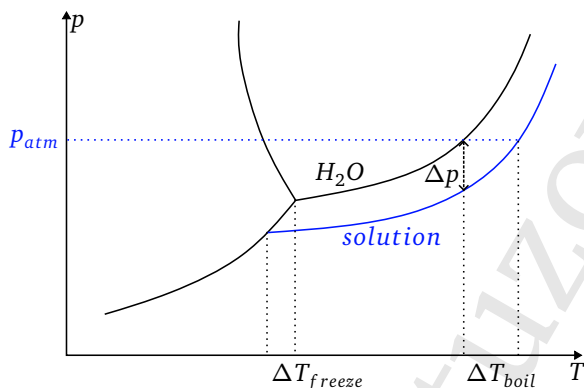


Рис. 19: Фазовая диаграмма чистой воды (черный цвет) и водного раствора (синий цвет)

Так как давление пара растворителя над раствором всегда меньше давления над чистым растворителем, кривая жидкость-пар смещается вниз.

Сначала посмотрим на кипение (то есть переход жидкость-пар). При одном и том же давлении температура кипения раствора выше, нежели чистого растворителя. Для разбавленных растворов этот закон нашел следующую форму:

$$\Delta T_{boil} = m_B E$$

Изменение температуры кипения ΔT_{boil} прямо пропорционально моляльной концентрации В (количество моль компонента В на 1 килограмм растворителя), коэффициент пропорциональности - эбулиоскопическая постоянная Е (зависит лишь от природы растворителя). Экспериментальный метод - эбулиоскопия, измерение температуры кипения раствора.

Если же рассмотреть процесс перехода твердое-жидкое (плавления), видно, что температура плавления раствора ниже по сравнению с чистым растворителем.

$$\Delta T_{freeze} = m_B K$$

Изменение температуры замерзания прямо пропорционально моляльной концентрации В (количество моль компонента В на 1 килограмм растворителя), коэффициент пропорциональности - криоскопическая постоянная К (зависит лишь от природы растворителя). Экспериментальный метод - криоскопия, измерение температуры замерзания раствора.

Оба этих закона были основным способом получения молекулярной массы вещества в XIX веке (а для полимеров данный метод может быть актуален и сейчас).

Запишем моляльность по определению:

$$m_B = \frac{n_B}{m_{\text{solvent}}}$$

$$n_B = \frac{m'_B}{M_B}$$

NB! Будьте осторожны, здесь m'_B - масса вещества В в граммах, а не моляльность. Подставим в формулу:

$$\Delta T_{\text{freeze}} = \frac{m'_B}{M_B \cdot m_{\text{solvent}}} K$$

Отсюда очевидным образом выражается молекулярная масса растворенного вещества В.

$$M_B = \frac{m'_B \cdot K}{m_{\text{solvent}} \cdot \Delta T_{\text{freeze}}}$$

Так как К - табличная величина, а все остальные данные являются экспериментальными, таким образом можно получать молекулярные массы веществ с достаточно большой точностью.

Для практики предлагается решить самостоятельно следующую задачу с районного этапа Санкт-Петербургской олимпиады школьников по химии 2021-2022 года:

Для определения молекулярной формулы углевода X был использован метод эбулиоскопии, основанный на эффекте повышения

температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем. Изменение температуры кипения выражается формулой: $\Delta T = E \cdot (C_m)$, где E - эбулиоскопическая константа, C_m - моляльность растворённого вещества (количество растворённого вещества на 1 кг растворителя). В 500г хлороформа растворили 7.384 г X, при этом температура кипения раствора оказалась равной 61.452 °С. Изобразите структурную формулу углевода X, ответ подтвердите расчётом. Приведите тривиальное название. *Примечание: $E = 3.66 \text{ K}^{\circ}\text{кг/моль}$, температура кипения чистого хлороформа 61.152 °С*

Другим применением криоскопического эффекта является использование соли для плавления льда зимой. Когда проходящие по льду люди втапывают в него соль, от давления вода плавится и образуется раствор, который остается жидким при минусовой температуре. Дальше процесс плавления льда запускается сам собой и всё оледенение превращается в солёную лужу. В зависимости от температуры на улице можно использовать разные соли (NaCl , CaCl_2).

Если получать вышеприведенные законы исходя из соображений химических потенциалов, то можно выразить константы крио- и эбулиоскопии:

$$E = \frac{RT_{\text{boil}}^2 M_{\text{solvent}}}{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{solvent}} 1000}$$

Где R - универсальная газовая постоянная, T_{boil} - температура кипения растворителя, M_{solvent} - молекулярная масса растворителя, $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{solvent}}$ - энтальпия испарения растворителя.

Аналогичную формулу можно получить для криоскопической константы:

$$K = \frac{RT_{\text{melt}}^2 M_{\text{solvent}}}{\Delta_{\text{melt}} H_{\text{solvent}} 1000}$$

Где R - универсальная газовая постоянная, T_{melt} - температура плавления растворителя, M_{solvent} - молекулярная масса растворителя, $\Delta_{\text{melt}} H_{\text{solvent}}$ - энтальпия плавления растворителя.

5.4 Осмос

Представим себе раствор вещества В, помещенный в сосуд, отделенный мембраной от чистого растворителя. Мембрана эта - полупроницаемая, пропускает лишь молекулы растворителя. В этом случае уровень раствора начнет расти - молекулы растворителя будут стремиться разбавить этот раствор.

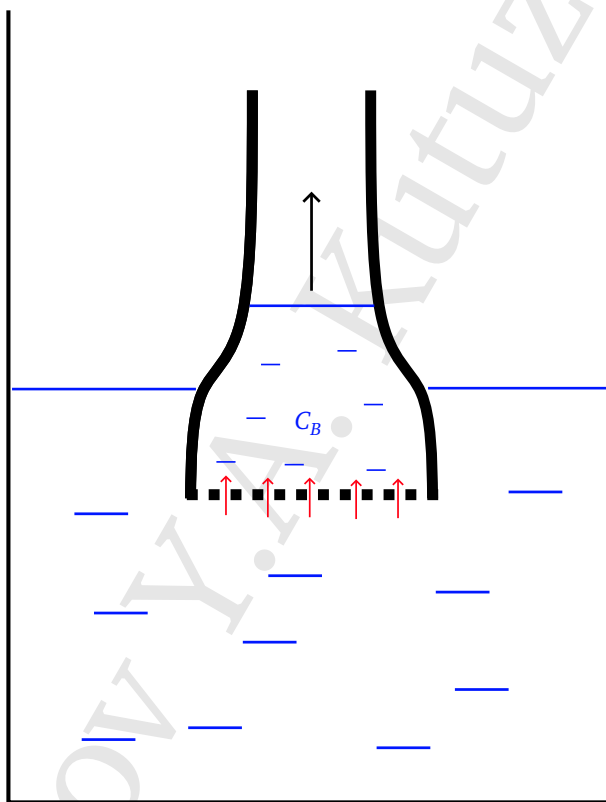


Рис. 20: Осмотический эффект

Если же сверху на раствор начать прикладывать давление и

пытаться проодавить его обратно через мембрану, то в какой-то момент рост уровня жидкости прекратится. Давление, при котором это произошло, называется **осмотическим**.

Вант-Гофф сформулировал закон, по которому осмотическое давление зависит от концентрации:

$$\pi = C_B RT$$

Можно заметить, что закон выглядит подозрительно похожим на закон, описывающий давление идеального газа. В действительности это объясняется тем, что в разбавленных растворах поведение частиц напоминает поведение частиц в идеальном газе. Долгое время это было аргументом в пользу теории о том, что растворы - это простые физические смеси, и при их образовании не происходит химических реакций (сейчас мы знаем, что это не совсем верно).

Если вещество диссоциирует или ассоциирует в растворе, вводится изотонический коэффициент:

$$\pi = i C_B RT$$

Например, осмотическое давление разбавленного раствора хлорида натрия будет практически в два раза больше, чем должно быть в теории, из-за диссоциации каждой формульной единицы NaCl на два иона.

Наконец, введем понятие изотонического раствора, так как оно крайне важно для изучения живых систем и медицины:

Опр. 10. *Изотонический раствор - раствор, осмотическое давление которого равно кровяному.*

Почему это важно? Все клетки, в том числе кровяные тельца, имеют полупроницаемую мембрану. Для нормального существования клетки важно поддерживать определенное осмотическое давление окружающей среды. Если оно будет больше снаружи (гипертонический раствор), то вода устремится из клетки наружу и клетка "сожмется". Если же раствор вокруг будет слишком разбавленный (гипотонический раствор), то вода устремится внутрь клеток, и их разорвет на части.

Из-за этого явления капельницы и инфузии делают на основе изотонического раствора NaCl.

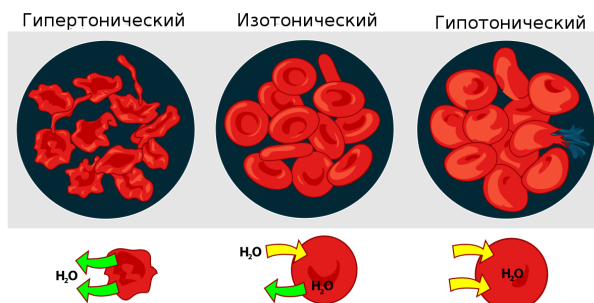


Рис. 21: Гипертонический, изотонический, и гипотонический растворы

Из-за высокого осмотического давления морскую воду нельзя пить – она вызовет лишь большее обезвоживание, так как вода будет выходить из тканей, пытаясь разбавить соленую воду. Однако этот эффект можно обернуть и себе на пользу: средства для промывания носа с гипертоническими растворами облегчают заложенность за счет "вытягивания" воды из зоны отека.

Другой пример - исторический контекст фразы "не сыпь мне соль на рану". Приблизительно в Наполеоновские времена таким образом защищали рану от заражения - соль вытягивала воду из бактерий и поверхностных тканей, не давая случиться заражению. К счастью, сейчас у нас есть более эффективные методы лечения ран.

6 Электрохимия

6.1 Электроды и потенциалы

6.2 Стандартный водородный электрод

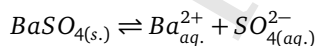
6.3 Законы электролиза Фарадея

7 Равновесия в растворах

7.1 Равновесия раствор-осадок

7.1.1 Произведение растворимости

В этом разделе будем рассматривать равновесия раствор-осадок для электролитов. Любые соли, даже самые нерастворимые, растворяются в воде хоть на какую-то долю и диссоциируют на ионы. Классический пример - сульфат бария.



Рано или поздно такая система при постоянстве температуры и давления достигнет равновесия. Такое равновесие характеризуется равенством нулю изменения свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_s$$

Константа, характеризующая это равновесие, называется произведением растворимости (ПР в русскоязычной литературе).

$$K_s = \frac{[\text{Ba}_{aq}^{2+}][\text{SO}_{4(aq)}^{2-}]}{[\text{BaSO}_{4(s)}]}$$

Так как активность твердой фазы принимается равной единице (а здесь активность заменена концентрацией), то произведение растворимости превращается в следующее произведение:

$$K_s = [\text{Ba}_{aq}^{2+}][\text{SO}_{4(aq)}^{2-}]$$

Для сульфата бария эта константа составляет приблизительно 10^{-10} . Растворимость s соединения - это концентрация растворившегося вещества в моль/л (от англ. *solubility* - растворимость). Проще всего ее рассчитать в случае, когда мы имеем осадок и чистую воду над ним. Когда раствор становится насыщенным (достигается динамическое равновесие "растворение-осаждение") становится верным следующее:

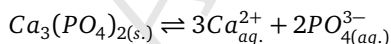
- пусть растворилось s моль сульфата бария на 1 литр раствора ("концентрация" сульфата бария в растворе стала s моль/л)
- тогда концентрация ионов бария и сульфат-ионов тоже составляет s моль/л

Подставив это в ПР, выразим растворимость.

$$K_s = [Ba_{aq.}^{2+}][SO_{4(aq.)}^{2-}] = s \cdot s = s^2$$

$$s = \sqrt{K_s} \approx 10^{-5}$$

Если же мы имеем дело с более сложным соединением, как фосфат кальция, то ПР будет записываться по всем правилам записи константы равновесия.



$$K_s = [Ca_{aq.}^{2+}]^3 [PO_{4(aq.)}^{3-}]^2$$

Рассчитывать растворимость в насыщенном растворе необходимо с учетом стехиометрии реакции:

$$K_s = [Ca_{aq.}^{2+}]^3 [PO_{4(aq.)}^{3-}]^2 = (3s)^3 (2s)^2 = 10^{-29}$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{10^{-29}}{27 \cdot 4}}$$

Если раствор представляет из себя более сложную систему (есть избыток одноименных ионов), тогда мы не можем рассчитывать растворимость как корень из ПР с коэффициентами. Например,

необходимо рассчитать растворимость сульфата бария в 1 М (С моль/л в общем случае) растворе сульфата натрия. Очевидно, что избыток сульфат-иона сильно понизит растворимость осаждаемой формы.

$$[Ba_{aq}^{2+}] = s; [SO_{4(aq)}^{2-}] = C + s$$

$$s(C + s) = K_s$$

$$s^2 + Cs - K_s = 0$$

В этом случае растворимость является решением квадратного уравнения. Зачастую, если концентрация противоиона велика, можно пренебречь существованием квадратного уравнения, так как $(C + s) \gg s$ и $(C + s) \approx C$. Тогда растворимость составит:

$$s = \frac{K_s}{C} \approx 10^{-10}$$

7.1.2 Ионное произведение

Ионным произведением (ИП) называют число, выражаемое формулой как IP , но с действительными концентрациями частиц в растворе, а не равновесными.

$$IP = C_{A^+} \cdot C_{B^-}$$

ИП несет информацию о том, будет ли при данных концентрациях образовываться осадок в системе, или же пойдет обратный процесс или наступит равновесие.

Поймем, почему это так. Изменение свободной энергии Гиббса для реакции растворения выглядит так:



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(C_{A^+} \cdot C_{B^-})$$

Если мы сравниваем систему с равновесным состоянием (т.е. $\Delta G = 0$), то образуются три ситуации:

- **ИП > ПР**, тогда изменение свободной энергии Гиббса положительно, следовательно, идет процесс, обратный данному - **осаждение**

- $ИП = ПР$, тогда наступило **равновесие** между осадком и раствором
- $ИП < ПР$, изменение свободной энергии Гиббса отрицательно, идет реакция **растворения**

Поэтому, если идет образование осадка, необходима реализация условия $ИП > ПР$

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. Существует 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.