

Лекция № 10

1. Поверхностные явления:

Адсорбция: капиллярная, ионная (обменная). Хроматоргафия

2. Химическая кинетика

Характеристики адсорбции

Основным уравнением, описывающим равновесие в адсорбционной системе, является термическое уравнение адсорбции, из которого следует, что при установившемся равновесии количество адсорбированного вещества является функцией двух переменных – равновесного давления (p) и температуры (T).

$$A = f(p, T),$$

Величину адсорбции характеризуют количеством адсорбированного вещества (числом молей n), отнесённым к единице массы (m) или площади поверхности адсорбента (S)

$$\Gamma = \frac{n}{S}, \text{ моль / м}^2 \quad \Gamma = \frac{n}{m}, \text{ моль / кг}$$

где n – количество адсорбата; S – площадь адсорбента.

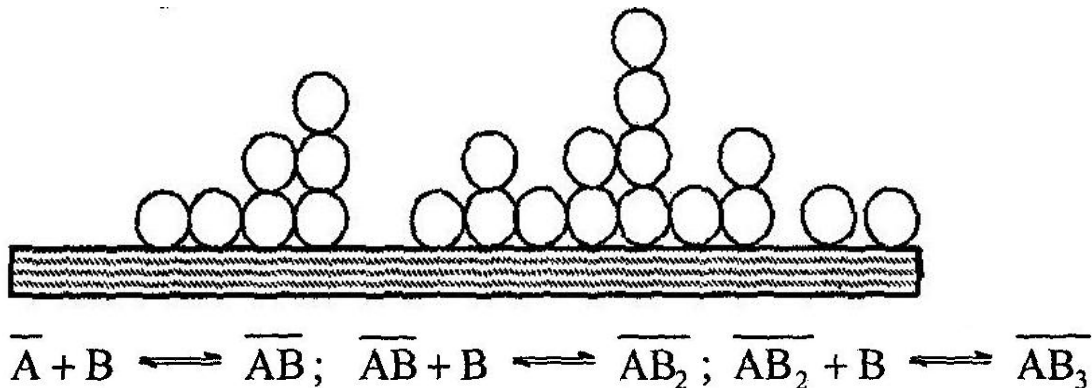
Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (ж-ж, ж-г, т-г, т-ж)

Небольшая предыстория. В ходе изучения ПАВ американский химик и физик [Ирвинг Ленгмюр](#) выдвинул и математически обосновал идею об особом строении адсорбционных слоев. Он рассматривал ненасыщенный слой как двухмерный газ. По мере того как концентрация ПАВ увеличивается, происходит процесс, аналогичный конденсации двухмерного газа – молекулы образуют **двухмерную пленку**, которую Ленгмюр рассматривал как **двухмерную жидкость**. Если концентрация ПАВ в растворе неограниченно возрастает, то наступает момент предельного насыщения адсорбционного слоя, который приобретает вид частокола, так как предполагается, что слой имеет толщину, соответствующую длине адсорбированной молекулы. При этом адсорбция достигает предела. Эта теория была названа ***теорией мономолекулярного слоя, или монослоя***.

- 1) Адсорбция является *локализованной* (происходит на адсорбционных центрах).
- 2) Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на *активных центрах*, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента. Активные центры считаются независимыми (т.е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других), и тождественными.
- 3) Каждый активный центр способен взаимодействовать только с *одной молекулой адсорбата*; в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.
- 4) Процесс адсорбции находится в *динамическом равновесии* с процессом десорбции.

Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Многие экспериментальные данные свидетельствуют о том, что после образования мономолекулярного слоя (точка В) адсорбция продолжает расти, что объясняется избыточной поверхностной активностью.

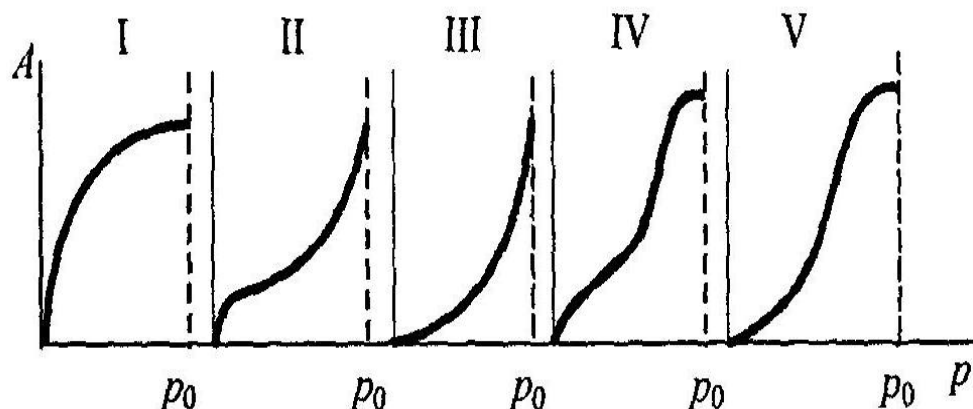


Изотерма I характерна для случая мономолекулярной адсорбции.

Изотермы II-V связаны с образованием нескольких слоев.

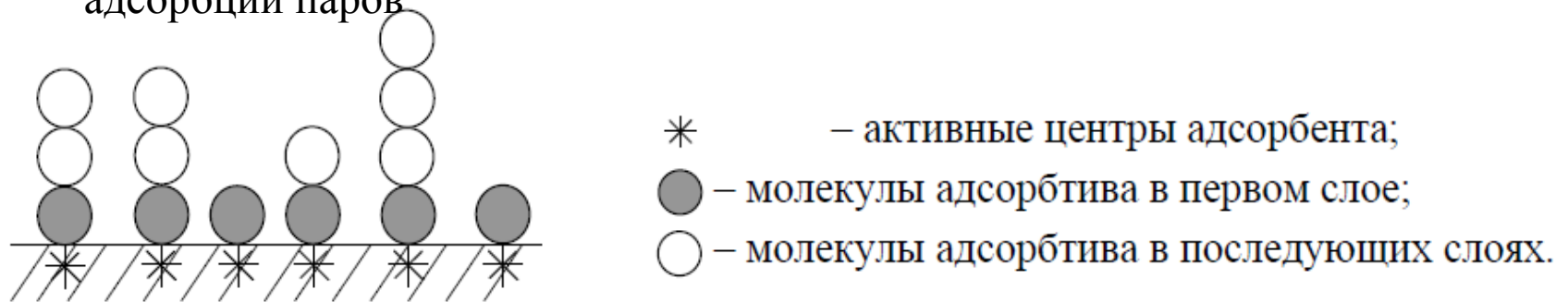
Но **изотермы II и III** характеризуются бесконечно возрастающей адсорбцией.

В случаях **IV и V** наблюдается предел насыщения.



Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Брунауэр, Эммет и Теллер (1935–40) разработали теорию применительно к адсорбции паров



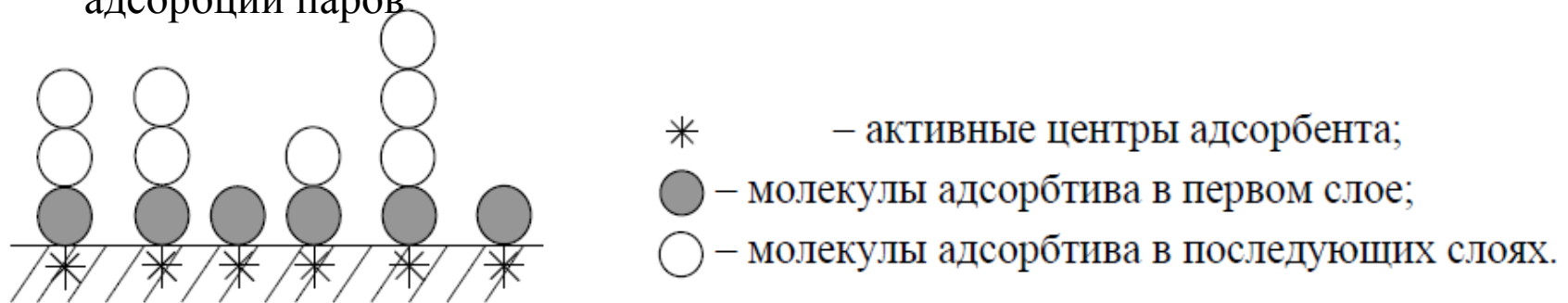
Основные положения теории:

1. На поверхности адсорбента имеются активные центры, каждый из которых удерживает одну молекулу. Молекулы первого слоя являются активными центрами для молекул второго слоя, во втором — для третьего и т. д.
2. Молекулы удерживаются в адсорбционных слоях за счет дальнодействующих сил физической природы, то есть химическое взаимодействие отсутствует.
3. Молекулы в адсорбционных слоях друг с другом не взаимодействуют.

Таким образом, положения теории БЭТ, в основном, те же, что и в теории Ленгмюра, кроме одного: адсорбированные молекулы могут быть активными центрами для новых слоев. Авторы приняли, что во всех слоях, кроме первого, адсорбция идет в результате конденсации с константой конденсации $K_L = 1/P_s$.

Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ

Брунауэр, Эммет и Теллер (1935–40) разработали теорию применительно к адсорбции паров



Основные положения теории:

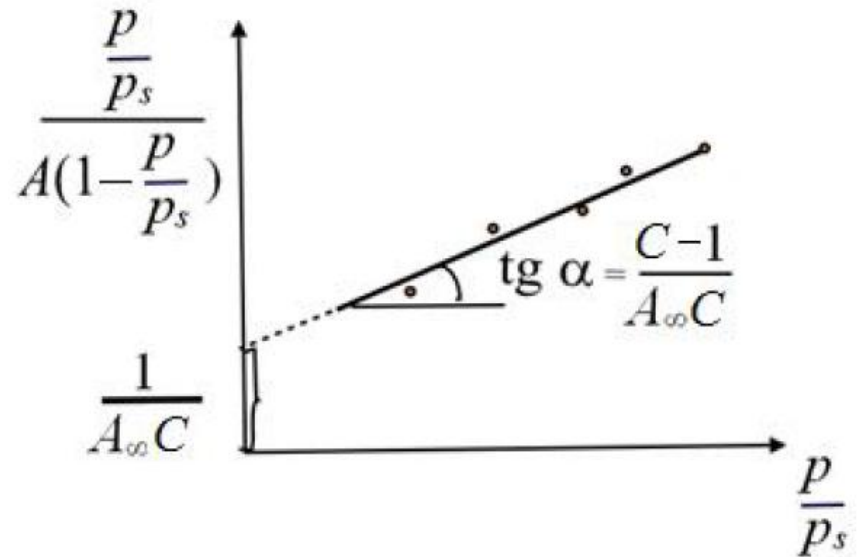
1. На поверхности адсорбента имеются активные центры, каждый из которых удерживает одну молекулу. Молекулы первого слоя являются активными центрами для молекул второго слоя, во втором – для третьего и т. д.
2. Молекулы удерживаются в адсорбционных слоях за счет дальнодействующих сил физической природы, то есть химическое взаимодействие отсутствует.
3. Молекулы в адсорбционных слоях друг с другом не взаимодействуют.

Таким образом, положения теории БЭТ, в основном, те же, что и в теории Ленгмюра, кроме одного: адсорбированные молекулы могут быть активными центрами для новых слоев. Авторы приняли, что во всех слоях, кроме первого, адсорбция идет в результате конденсации с константой конденсации $K_L = 1/P_s$.

Нахождение констант уравнения БЭТ

$$A = \frac{A_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]}$$

где A_{∞} – ёмкость монослоя, C – константа уравнения БЭТ, p – равновесное давление паров адсорбата над поверхностью адсорбента, p_s – давление насыщенных паров над поверхностью чистого жидкого адсорбата



Часто в литературе линейную форму уравнения БЭТ представляют в координатах:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{A \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{C - 1}{A_{\infty} C} \cdot \frac{p}{p_s}$$

$$\frac{1}{A \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)} = \frac{C - 1}{A_{\infty} C} + \frac{1}{A_{\infty} C} \cdot \frac{p_s}{p}$$

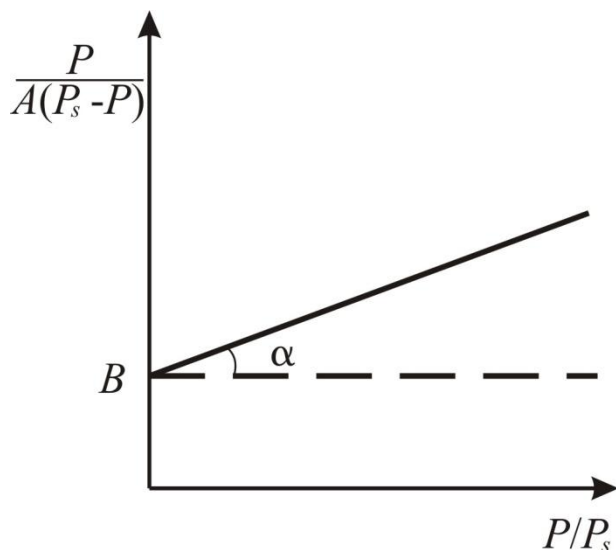
УРАВНЕНИЯ И МОДЕЛИ ФИЗИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ (мономолекулярная адсорбция)

	Уравнение изотермы адсорбции	
Уравнение Генри	$a = kC$	Соответствует низким степеням заполнения
Уравнение Ленгмюра	$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{K \cdot a_m} \cdot \frac{1}{\tilde{p}}$	
Уравнение Фрейндлиха	$A = Kp^n$ $\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln p,$	K – константа адсорбционного взаимодействия, n – постоянная, характеризующая распределение центров адсорбции по энергиям Соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности описание адсорбции на неоднородной поверхности
Уравнение Темкина	$A = B \ln p + C,$	B и C – константы описания адсорбции на неоднородной поверхности

УРАВНЕНИЯ И МОДЕЛИ ФИЗИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ (полимолекулярная адсорбция)

	Уравнение изотермы адсорбции	
Уравнение БЭТ	$A = \frac{A_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right]}$ $\frac{C_{\epsilon}}{a \cdot (C_s - C_{\epsilon})} = \frac{1}{a_m \cdot K_{БЭТ}} + \frac{(K_{БЭТ} - 1) \cdot C_{\epsilon}}{a_m \cdot K_{БЭТ} \cdot C_s}$	
Уравнение Гаркинса–Юра	$\ln \frac{p}{p_s} = B - \frac{C}{A^2}$	В и С – константы характеризует латеральное взаимодействие Область применимости данного уравнения лежит в интервале значений p/p_s от 0,08 до 0,8.

Определение удельной поверхности вещества



Определив A_{∞} , можно найти удельную площадь адсорбента:

$$S_{\text{уд}} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0$$

где S_0 – площадь, занимаемая молекулой адсорбата; N_A – число Авогадро.

Из этих значений можно найти величину A_m , а зная ее рассчитать по уравнению () удельную поверхность адсорбента. Стандартной методикой для определения удельной поверхности адсорбентов принято считать измерение изотермы адсорбции азота при 77 К. В этом случае $w_0 = 0.162 \text{ нм}^2$.

Площадь занимаемую одной молекулой на поверхности адсорбента S_0

$$S_0 = 1.091 \left(\frac{M}{\rho \cdot N_A} \right)^{\frac{2}{3}} 10^{16} \text{ \AA}^2$$

Определение площади молекулы и толщины слоя, удельной поверхности вещества

При $c \rightarrow \infty \lim \Gamma = \Gamma_{\infty}$ (определяют экспериментально)

$$S = 1 / \Gamma_{\infty} \cdot N_a$$

$$\delta = \Gamma_{\infty} \cdot M / \rho$$

S - площадь молекулы;

δ - толщина молекулярного слоя

$$S_{y\delta} = \Gamma_{\infty} \cdot N_a \cdot S$$

S -площадь поперечного сечения адсорбированной молекулы;

$S_{уд}$ - удельная поверхность адсорбента, катализатора

...

Гомологический ряд	Полярная группа	$S \cdot 10^{-20}, \text{ м}^2$
Жирные кислоты	—COOH	20,5
Амиды	—CONH ₂	20,5
Нитрилы	—C $\equiv$ N	27,7
Спирты	—OH	21,6
Холестерол		40,8
Хлорофилл		80—100
Гемин		70,0

Определение термодинамических характеристик сорбции

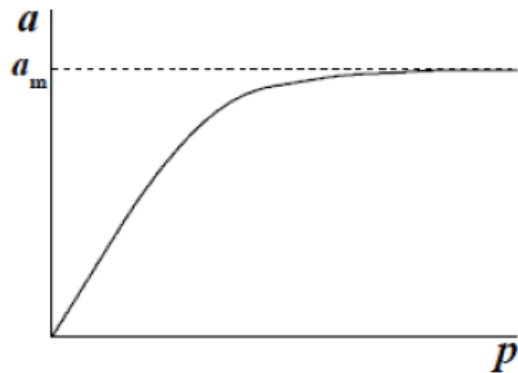


Рис. 1. Изотерма адсорбции Ленгмюра

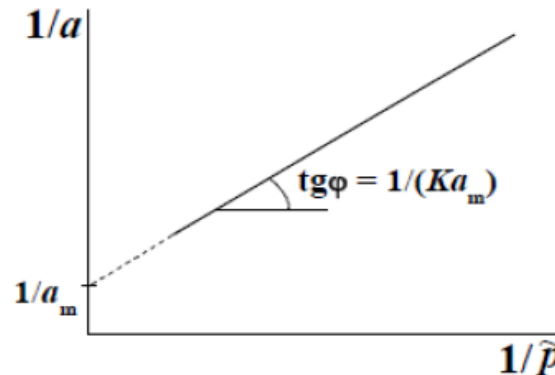


Рис. 2. Изотерма адсорбции Ленгмюра в двойных обратных координатах

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{K \cdot a_m} \cdot \frac{1}{\tilde{p}}$$

Расчет ΔH из экспериментальных данных
где Ka – const равновесия адсорбции; T – температура,
 K ; ΔH – энтальпия адсорбции, Дж/моль; R –
универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

$$\lg \frac{(K_a)_{T_2}}{(K_a)_{T_1}} = \frac{\Delta H}{2,30259 R} * \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Энтальпия ΔH и константа равновесия адсорбции Ka
связаны уравнением
Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

$$\Delta H = -2,30259 R \frac{d \lg K_a}{dT^{-1}}$$

Расчет энтропии адсорбции по уравнению Гиббса-
Гельмгольца

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

Свободная энергия Гиббса

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

ВВЕДЕНИЕ

В отличие от адсорбции на телах с ровной поверхностью, адсорбция на пористых телах значительно выше и зависит от строения и размера пор. Увеличение пористости адсорбентов приводит не только к увеличению удельной поверхности, но и обеспечивает конденсацию пара при давлениях, меньших, чем для ровной поверхности, если размеры пор достаточно малы. Кроме того, в микропористых телах наблюдается увеличение энергии адсорбции, вследствие перекрывания поверхностных сил, и резкое возрастание величины адсорбции.

Поэтому пористые адсорбенты широко применяют в промышленности: например в гетерогенном катализе, в процессах рекуперации (*до 95 % всех растворителей возвращают в производство*), при улавливании различных выбросов и собирании примесей.

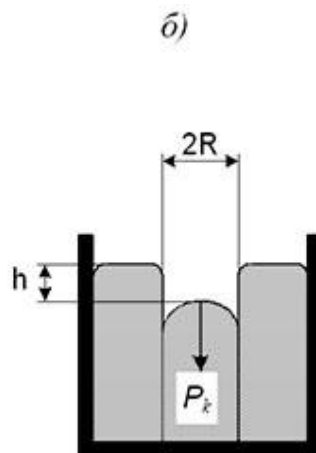
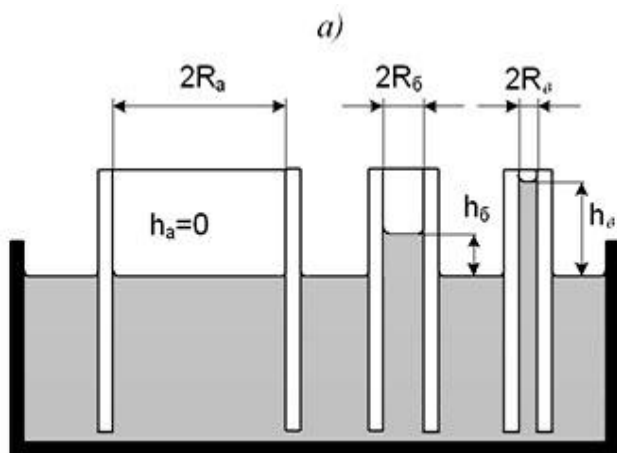
Последнее имеет огромное значение для решения экологических задач.



Адсорбция паров пористыми телами может сопровождаться конденсацией адсорбтива в тонких порах при давлениях меньших, чем давление насыщенного пара

Капиллярные явления.

Под *капиллярными явлениями* понимают подъём или опускание жидкости в узких трубках, называемых капиллярами. Если жидкость смачивает капилляр, то при его частичном погружении в сосуд с этой жидкостью её уровень в капилляре выше, чем в сосуде. При несмачивании уровень жидкости в капилляре устанавливается ниже уровня жидкости в сосуде. Такое явление наблюдают, например, при частичном погружении стеклянного капилляра в ртуть.



Высота подъёма (опускания) жидкости в капилляре зависит от свойств жидкости (плотности, наличия примесей, температуры) и радиуса капилляра, а также вещества, из которого он изготовлен. Если жидкость полностью смачивает капилляр, то высоту её подъёма в капилляре определяют по формуле

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r}$$

где r — радиус капилляра, σ — поверхностное натяжение жидкости, ρ — плотность жидкости. Если жидкость полностью не смачивает капилляр, то h — глубина, на которую она опускается в капилляре.

Влияние радиуса капилляра на высоту подъёма жидкости:

- а) смачивающая капилляр жидкость;
- б) несмачивающая жидкость

Смачивание является неперенным условием проявления капиллярности

Капиллярное давление – это разность давлений по обе стороны искривленной поверхности раздела фаз (жидкость – пар или двух жидкостей), находящихся в капилляре, вызванная поверхностным (межфазным) натяжением. Капиллярное давление, как и высота подъема, увеличивается с увеличением смачиваемости и уменьшением радиуса капилляра. В трубках с меньшим диаметром жидкость поднимается на большую высоту, чем в трубках с большим диаметром, т.к. при этом капиллярное давление больше.

Капиллярным поднятием жидкости объясняется ряд известных явлений: пропитка бумаги, тканей, водонепроницаемость тканей обеспечивается гидрофобностью — отрицательным поднятием, подъем воды из почвы по стволам растений из-за волокнистого строения древесины, процессы кровообращения в кровеносных сосудах.

По тонким капиллярам жидкость способна подниматься на огромную высоту. Так, в капиллярах радиусом 0,1 мкм вода способна достичь отметки 150 м.

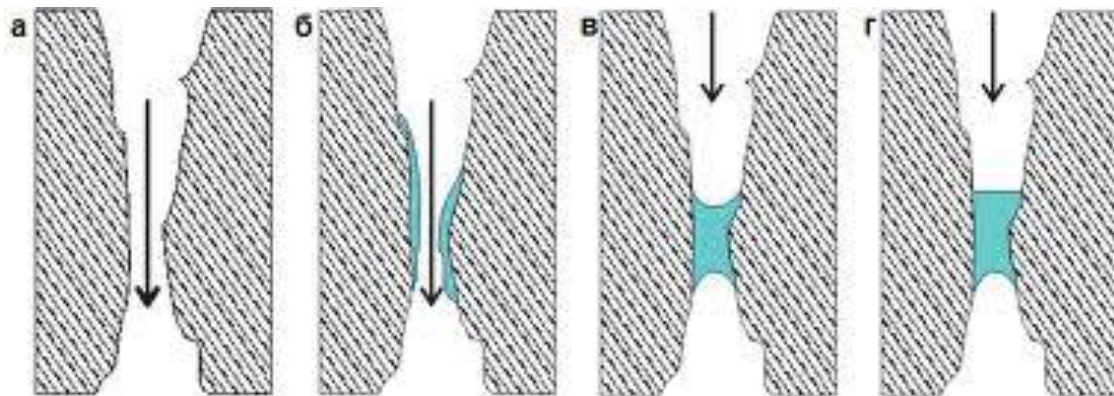
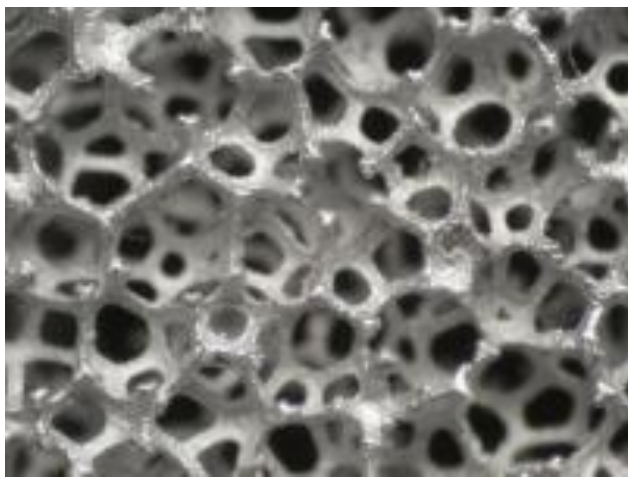
Капиллярное поднятие грунтовых вод в почвах даёт жизнь растительности нашей планеты Земля. Многие агротехнические работы (боронование, пахота и т.п.) ставят одной из своих целей разрушение почвенных капилляров и тем самым предотвращение потери почвой влаги.

Классификация пористых тел

Пористые тела классифицируются в соответствии с размерами пор следующим образом (классификация предложена М. М. Дубининым):

<i>Макропористые тела</i>	$(r > 2000\text{\AA}, S_{уд} \text{ достигает тысяч } \text{м}^2/\text{кг})$. В таких порах кривизной поверхности можно пренебречь по сравнению с размерами молекул. Для количественного описания адсорбции в порах такого размера применимы уравнения Генри и Ленгмюра.
<i>Мезопористые тела</i>	– $(r = 20\text{--}2000\text{\AA}, S_{уд} \approx 103\text{--}105 \text{ м}^2/\text{кг})$. В порах таких адсорбентов идет полимолекулярная адсорбция, которая может заканчиваться капиллярной конденсацией при образовании вогнутого мениска. Процессы адсорбции и капиллярной конденсации описываются уравнениями БЭТ и Кельвина (Томсона).
<i>Микропористые тела</i>	$(r = 5\text{--}20\text{\AA}, S_{уд} = 105\text{--}106 \text{ м}^2/\text{кг})$. Процесс адсорбции описывается специальной теорией Дубинина – <i>теорией объемного заполнения микропор (ТОЗМ)</i> .

Капиллярная конденсация в порах твердых сорбентов



Капиллярная конденсация представляет собой процесс конденсации парообразных сорбтивов в порах твердого сорбента.

Конденсация (объёмное заполнение пор) наблюдается при значительно меньших давлениях, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости

Обязательным условием протекания капиллярной конденсации является наличие на стенках пор плёнки жидкого адсорбата с отрицательной кривизной, т.е. жидкий адсорбат должен смачивать стенки пор. Начальным этапом заполнения мезопор является образование слоя за счёт полимолекулярной адсорбции. Из-за геометрии пор или смыкании полимолекулярных плёнок, растущих на поверхности стенок пор, возникает искривлённая поверхность.

Капиллярная конденсация

Конденсация зависит от

- температуры,
- упругости пара,
- диаметра капилляров,
- смачиваемости поверхности твердого сорбента сорбтивом в жидком состоянии.

Чем уже капилляры и чем лучше жидкость смачивает их стенки, тем при прочих равных условиях скорее происходит насыщение паров и их конденсация

Адсорбция на микропористых адсорбентах



В микропористых телах размеры пор становятся соизмеримыми с размерами молекул, и каждая молекула непосредственно взаимодействует со стенками поры. Для такого вида адсорбции нужна особая теория, которая была создана Дубининым и получила название **теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ)**. Для количественного описания адсорбции на микропористых телах как основной параметр используют не поверхность, а объем микропор, причем уравнения адсорбции Генри, Ленгмюра, БЭТ оказываются неприменимыми.

Базой для теории Дубинина явилась энергетическая теория Поляни, разработанная для полимолекулярной адсорбции.

Майкл Пóлани
(также Пóляни, Пóланьи; [англ.](#) *Michael Polanyi*, [венг.](#) *Polányi Mihály*, при рождении **Михай Полачек**; [11.03.1891](#), [Будапешт](#)-[22.1976](#), [Манчестер](#)) - [английский физик](#), [химик](#) и [философ](#).

Энергетическая теория Поляни (разработанная для полимолекулярной адсорбции)



- На поверхности адсорбента нет активных центров, то есть поверхность энергетически однородна;
- Адсорбционные силы создают вблизи поверхности адсорбента адсорбционный объём;
- По мере удаления от поверхности адсорбента адсорбционные силы ослабевают;
- Интенсивность взаимодействия молекул адсорбтива с поверхностью адсорбента не зависит от их количества в адсорбционном объёме;
- Интенсивность адсорбционных сил не зависит от температуры;
- Адсорбат на поверхности адсорбента находится в жидком состоянии

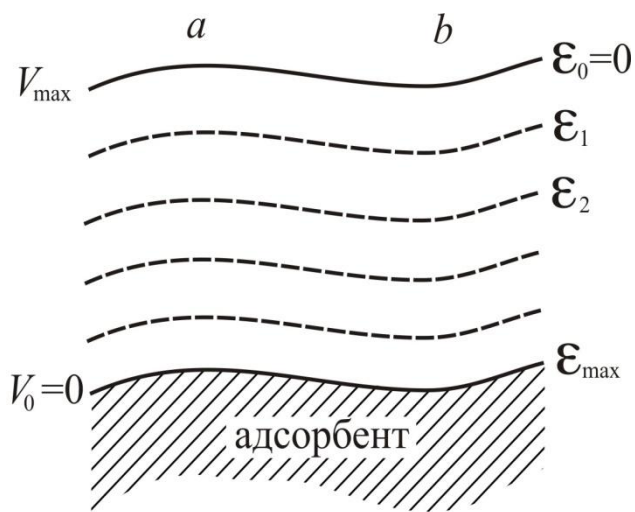
Энергетическая теория Поляни

В теории проводится аналогия между адсорбцией и конденсацией пара. Предполагается, что в результате взаимодействия с поверхностью газ сжимается до давления насыщения P_s и переходит в жидкость. Возникающий при этом адсорбционный объем жидкости связан с величиной адсорбции простым соотношением:

$$V = AV_m$$

где V – адсорбционный объем; A – абсолютная адсорбция в молях; V_m – мольный объем жидкости.

Энергетическая теория Поляни



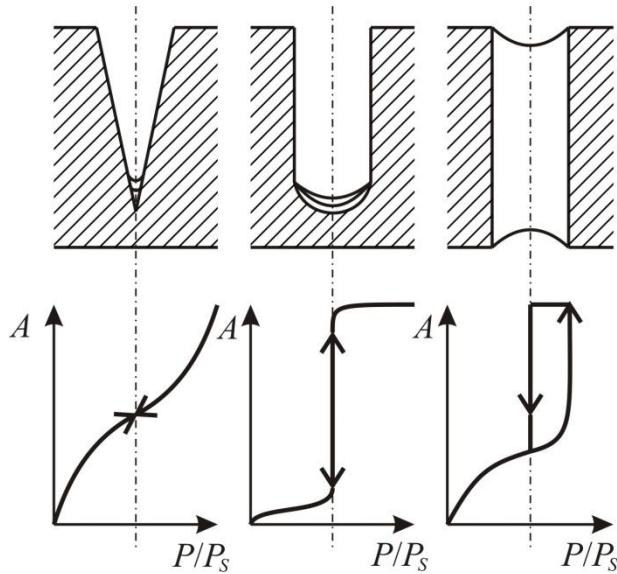
За меру интенсивности адсорбционного взаимодействия принимается адсорбционный потенциал ε , который имеет максимальное значение у поверхности и минимальное — на границе адсорбционного слоя ***ab***.

Объем адсорбционного слоя V , напротив, по мере увеличения числа слоев адсорбата возрастает от минимального значения у поверхности адсорбента до максимального — на границе ***ab***.

Адсорбционный потенциал ε — это работа, необходимая для перенесения 1 моля вещества из газовой фазы в данную точку адсорбционного пространства.

$$\varepsilon = A = \int_P^{P_s} V \cdot dP = \int_P^{P_s} \frac{RT}{P} dP; \quad \varepsilon = RT \ln \frac{P_s}{P}$$

Характеристика капиллярной конденсации



Изотермы капиллярной конденсации в порах различной формы

Полимолекулярная адсорбция на переходнопористых адсорбентах заканчивается капиллярной конденсацией, которая количественно описывается уравнением Кельвина (Томсона):

$$\ln \frac{P}{P_s} = - \frac{2\sigma V_m}{RT r}$$

где p - давление пара над искривленным мениском; p_s - давление насыщенного пара над плоской поверхностью; σ - поверхностное натяжение конденсированной жидкости; r - радиус кривизны мениска; V_m - мольный объем жидкости

В уравнении берется знак "-", так как непременным условием капиллярной конденсации является смачивание поверхности конденсирующейся жидкостью и образование в порах вогнутой поверхности с отрицательной кривизной. Уравнение записано для шарового мениска, для цилиндрического – кривизна будет в два раза меньше

Ограничения применимости теории Поляни

1. Теория Поляни не дает уравнения для расчета предельной адсорбции A_{∞} . Дальнейшее развитие эта теория получила в трудах академика М. М. Дубинина. Он получил уравнение для адсорбции на микропористых адсорбентах, введя дополнения к основным положениям теории Поляни:
2. На микропористых адсорбентах резко выражено повышение энергии адсорбции и величины адсорбции (из-за перекрывания полей поверхностных сил).
3. Адсорбироваться могут только те молекулы, размеры которых меньше размеров микропор.

С последним положением связано появление **ситового** эффекта, который заключается в том, что крупные молекулы не входят в поры, а остаются на поверхности. Микропористые адсорбенты поэтому часто называют **молекулярными ситами**.

Адсорбция из растворов



Классификация адсорбции из жидких растворов на твердых адсорбентах в зависимости от природы адсорбтива: -

- молекулярная адсорбция;
- ионная адсорбция



Молекулярная адсорбция

Адсорбция веществ из растворов неэлектролитов или слабых электролитов на твердом адсорбенте. При молекулярной адсорбции идет конкурентная адсорбция адсорбтива и растворителя

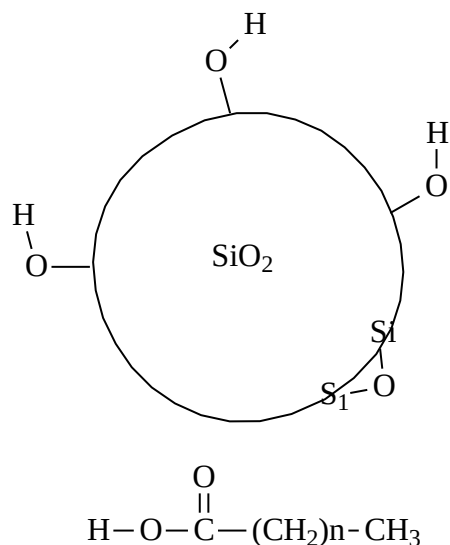
Закономерности молекулярной адсорбции

1. Молекулы адсорбтива и молекулы растворителя являются конкурентами при адсорбции
2. полярность и пористость адсорбента влияют на адсорбцию адсорбтива
- 3. правило Шилова:** чем лучше растворитель растворяет вещество, тем хуже вещество адсорбируется из раствора
4. Неполярные твердые тела лучше адсорбируют неполярные адсорбтивы и наоборот.
5. Чем лучше вещество адсорбируется в чистом виде, тем лучше оно адсорбируется из смеси



Объясните экспериментальные данные адсорбции уксусной и пропионовой кислот из раствора в толуоле и из водного раствора, приведённые в таблице ниже:

<i>Вещество</i>	Адсорбция на силикагеле из раствора в толуоле, моль/кг	Адсорбция на угле из водного раствора, моль/кг
уксусная кислота	0,81	0,8
пропионовая кислота	0,27	1,98



1. Водородные связи
2. Правило Дюкло-Траубе

«Удлинение углеводородной цепи в молекулах ПАВ низших членов гомологических рядов жирных кислот, спиртов, аминов и т.п. на одну метиленовую группу $-\text{CH}_2-$ при одинаковой молярной концентрации ПАВ увеличивает поверхностную активность и величину адсорбции из полярного растворителя на неполярной поверхности в 3–3.5 раза.»

Ионообменная адсорбция



представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой, при котором твердая фаза поглощает из раствора ионы какого-либо знака (катионы либо анионы) и вместо них выделяет в **раствор эквивалентное число других ионов того же знака**. Обменная адсорбция всегда специфична, т.е. для данного адсорбента к обмену способны только определенные ионы; обменная адсорбция обычно необратима.

Ионообменная адсорбция

Ионообменная адсорбция – процесс, в котором адсорбент и раствор обмениваются между собой в эквивалентных количествах одноименно заряженными ионами

процесс	адсорбент	реакция
обмен катионов	катионит	$RM_1 + M_2^+ \rightarrow RM_2 + M_1^+$
обмен анионов	анионит	$RA_1 + A_2^- \rightarrow RA_2 + A_1^-$

Вещества, проявляющие способность к ионному обмену, называются **ионитами**.

адсорбенты, поверхность которых заряжена отрицательно, адсорбируют катионы и их называют **катионными ионитами**, или **катионитами**.

иониты с положительно заряженной поверхностью способны адсорбировать из раствора анионы и их называют **анионными ионитами** или **анионитами**.

Ионообменная адсорбция



природные **неорганические** **иониты**,
обменивающиеся катионами: кристаллические
силикаты типа цеолитов: шабазит, глауконит и др.;
к природным анионитам — некоторые минералы,
например, апатит.



Первыми **синтетическими ионитами** были
плавленные и гелеобразные пермутиты —
алюмосиликаты, подобные природным цеолитам.
Гелеобразные пермутиты сравнительно долго
применяли для умягчения воды.

Широкое распространение получили иониты на
основе органических смол — синтетические
ионообменные смолы

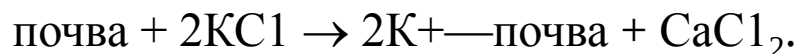


Ионообменная адсорбция почв

Английский фермер Г. С. Томпсон установил, что если промывать колонку с почвой, к которой предварительно добавлен $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$, водой, то в вытекающем из колонки растворе появляется CaSO_4 . Результаты опытов были опубликованы в 1850

Химик Королевского сельскохозяйственного общества Дж. Т. Уэю в 1850 и 1852 гг. сделал следующие важнейшие выводы.

1. Катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , добавленные к почве в виде солей сильных кислот, поглощаются почвой, и вместо них в растворе появляются эквивалентные количества кальциевых солей, т. е. происходит реакция, описываемая уравнением:



2. Поглощение катионов осуществляется глинистыми частицами почвы, тогда как песок

3. Нагревание почвы или обработка ее кислотой нарушают способность почвы поглощать катионы.

3 Поглощение происходит очень быстро, практически мгновенно.

4. Увеличение концентрации добавленной соли повышает количество поглощенных почвой катионов.

5. Почвы способны поглощать фосфаты.

Ионообменная адсорбция почв



Константин
Коэтанович.Гедройц
1872-1932

К.К Гедройц разработал учение о почвенных коллоидах и их роли в образовании почвы и её плодородии.

Для почвы характерно преобладание отрицательного поверхностного заряда, поэтому её способность к поглощению катионов выражена ярче, чем для анионов. Обменные катионы, находящиеся на поверхности почвенных частиц, обуславливают такие свойства почвы, как её структура, рН и солевой состав почвенного раствора, её способность к поддержанию роста растений, а также влияют на динамику многих почвенных процессов

Разработал принципы новой классификации почв, основанной на составе их обменных катионов.

Объяснил природу солонцеватости почв, установив, что свойства солонца обусловлены находящимся в ППК ионом натрия.

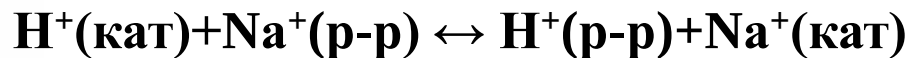
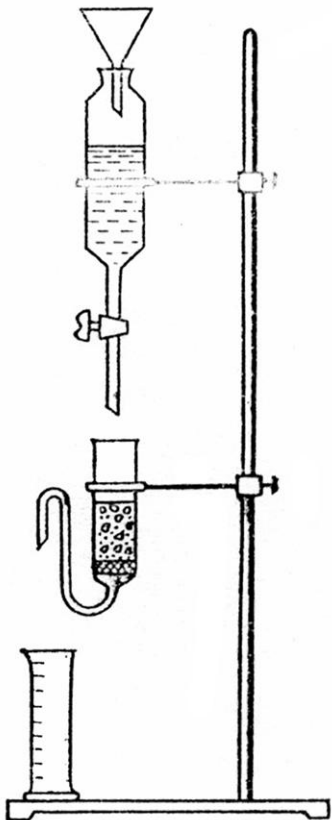
Почвенный поглощающий комплекс — это смесь нерастворимых в воде сложных алюмосиликатных, органоминеральных и органических веществ переменного состава, обладающих кислыми свойствами.

Основные характеристики ионообменной адсорбции

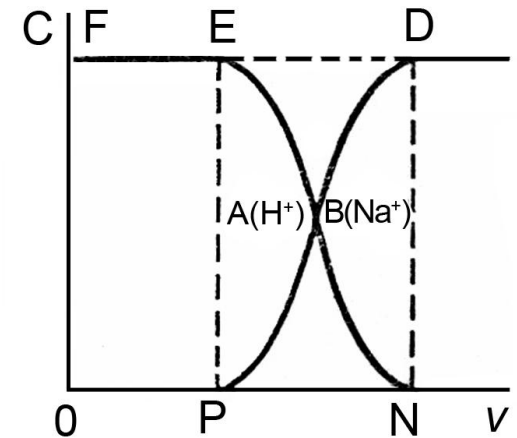
Весовая обменная емкость $\Gamma_{\text{вес}}$ - число ммоль-эквивалентов ионов, поглощенных 1 г сухого ионита (ммоль-экв/г), находящимся в равновесии с раствором определенной концентрации.

Динамическая обменная емкость $\Gamma_{\text{полн.}}$ - число ммоль-экв ионов, поглощенных 1 г сухого ионита при полном поглощении ионов в динамических условиях.

Определение динамической обменной емкости ионита (микроаналог схемы опреснения воды)



Иониты после использования легко регенерируются посредством обработки кислотой или щелочью



Выходные кривые обмена
 H^+ на Na^+

Факторы, влияющие на ионную адсорбцию:

1. Химическая природа адсорбента

Правило Ребиндера

«В первую очередь из растворов адсорбируются вещества полярность которых ближе к полярности Адсорбента (с наименьшей диэлектрической проницаемостью)»

Правило Панета-Фаянса

«Из раствора адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решетки сорбента или образуют с ним малорастворимое соединение»



Какой нужно взять адсорбент для извлечения пентановой кислоты из раствора в бензоле: полярный (цеолит) или неполярный (уголь)?

Полярный (цеолит). молекула пентановой кислоты может адсорбироваться на адсорбенте любой полярности, а бензол, являясь неполярным веществом, будет адсорбироваться только на неполярном адсорбенте. Если взять гидрофобный (неполярный) адсорбент, то будет преимущественно адсорбироваться неполярный бензол. Общий вывод: для извлечения полярных веществ из растворов нужно выбирать адсорбент, на котором не будет адсорбироваться растворитель

Факторы, влияющие на ионную адсорбцию:

2. Химическая природа ионов

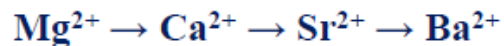
Правило электроселективности

«На твёрдой поверхности адсорбента адсорбируются только те ионы, знак заряда которых противоположен знаку заряда поверхности адсорбента.»

- Многозарядные ионы, особенно катионы, адсорбируются лучше однозарядных.

—при одинаковом заряде адсорбционная способность на твёрдой поверхности больше у тех ионов, радиус которых в гидратированном виде меньше.

лиотропные ряды или ряды Гофмейстера



Увеличение радиуса атома



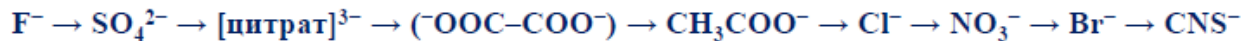
Увеличение гидратации



Увеличение радиуса гидратированного иона



Увеличение адсорбции





Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности кристаллов сульфата бария из раствора, содержащего смесь нитрата натрия и хлорида бария?

Ионы Ba^{2+} , так как при контакте раствора электролита с твёрдой кристаллической поверхностью происходит избирательная ионная адсорбция. По правилу Пáнета и Фáянса: кристаллическую решётку адсорбента достраивают ионы, которые входят в её состав, а также те, которые образуют с ними малорастворимые соединения.



Глинозём (содержащий 98 % Al_2O_3) используется в качестве сорбента и может быть применен для извлечения ионов из растворов, содержащих смесь солей. Какой катион будет адсорбироваться на поверхности глинозёма, содержащего смесь хлоридов лития и цезия.

Согласно лиотропному ряду будет адсорбироваться катион цезия. Радиус его гидратированного иона меньше и поэтому адсорбционная способность больше.



«Никакое другое открытие не оказало на исследования в органической химии такого огромного продолжительного влияния, как анализ с помощью адсорбционной хроматографии Цвета»

Карпер, 1947г.

Михаил Семенович Цвет
14.05.1872-26.06.1919



В 1904-1906 гг русский ученый ботаник М.С. Цвет после множества экспериментов разделил сложную смесь растительных пигментов из листьев растений при пропускании ее петролейно-эфирного раствора через вертикальную стеклянную колонку, заполненную порошкообразным наполнителем (углекислым кальцием). При этом возник ряд окрашенных зон, по числу которых можно было судить о сложности состава анализируемой смеси. Полученная разноцветная полоса была названа М.С. Цветом хроматограммой (хромо - по гречески цвет). Пропуская через колонку различные растворители (полярные, неполярные), оказалось возможным регулировать степень распределения зон по длине колонки: сдвигать или раздвигать их, тем самым, способствуя повышению точности последующего качественного или количественного определения.

Хроматография

Хроматография — метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различиях в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Колонка — содержит хроматографический [сорбент](#), выполняет функцию разделения смеси на индивидуальные компоненты.

[Элюент](#) — [подвижная фаза](#) (растворитель или смесь растворителей): газ, жидкость или (реже) [сверхкритический флюид](#).

Неподвижная фаза — твёрдая фаза или жидкость, связанная на инертном носителе, в [адсорбционной хроматографии](#) — [сорбент](#).

Хроматограмма — результат регистрирования зависимости концентрации компонентов на выходе из [колонки](#) от времени.

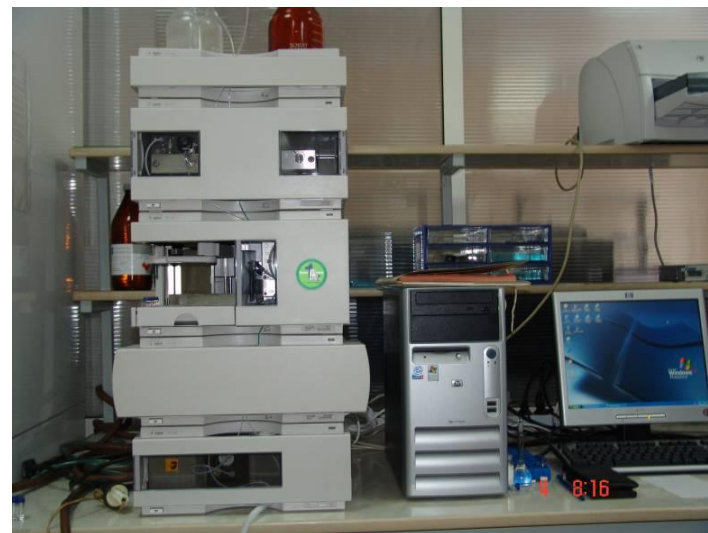
[Детектор](#) — устройство для регистрации концентрации компонентов смеси на выходе из колонки.

[Хроматограф](#) — прибор для проведения хроматографии.

Современные хроматографические методы

- ✓ капиллярная газовая хроматография (КГХ),
- ✓ высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ),
- ✓ высокоэффективная тонкослойная хроматография (ВЭТСХ),
- ✓ высокоэффективная ионная хроматография (ВЭИХ),
- ✓ сверхкритическая флюидная хроматография (ВЭИХ),
- ✓ капиллярный электрофорез (КЭ)

ВЭЖХ Agilent Technologies



ГЖХ “Agilent Technologies”



Классификация методов хроматографии

По типу агрегатного состояния фаз

Газовая хроматография (ГХ)	Жидкостная хроматография (ЖХ)
----------------------------	-------------------------------

Критерии использования метода

летучие вещества, испаряются без разложения	вещество должно быть растворимо в каком-либо растворителе
---	---

По типу процесса разделения

Адсорбционная	Распределительная
стационарная фаза – твердая активная основа	Стационарная фаза – жидкость, нанесенная на твердый неактивный носитель
Принцип: вещества с разной силой адсорбируются на твердой фазе и снова десорбируются	Принцип: в зависимости от растворимости, вещества распределяются между двумя несмешивающимися жидкостями

По технике проведения

Внешняя хроматограмма	Внутренняя хроматограмма
вещества детектируются вне зоны разделения	вещества детектируются в зоне разделения (ТСХ, бумажная хроматография)

Хроматография — гибридный аналитический метод, сочетающей разделение и определение. Метод позволяет разделять многокомпонентную смесь, идентифицировать компоненты и определять ее количественный состав.

Вещества распределяются по высоте колонки в зависимости от адсорбционных свойств: **плохо адсорбирующиеся вещества выходят из колонки первыми.**

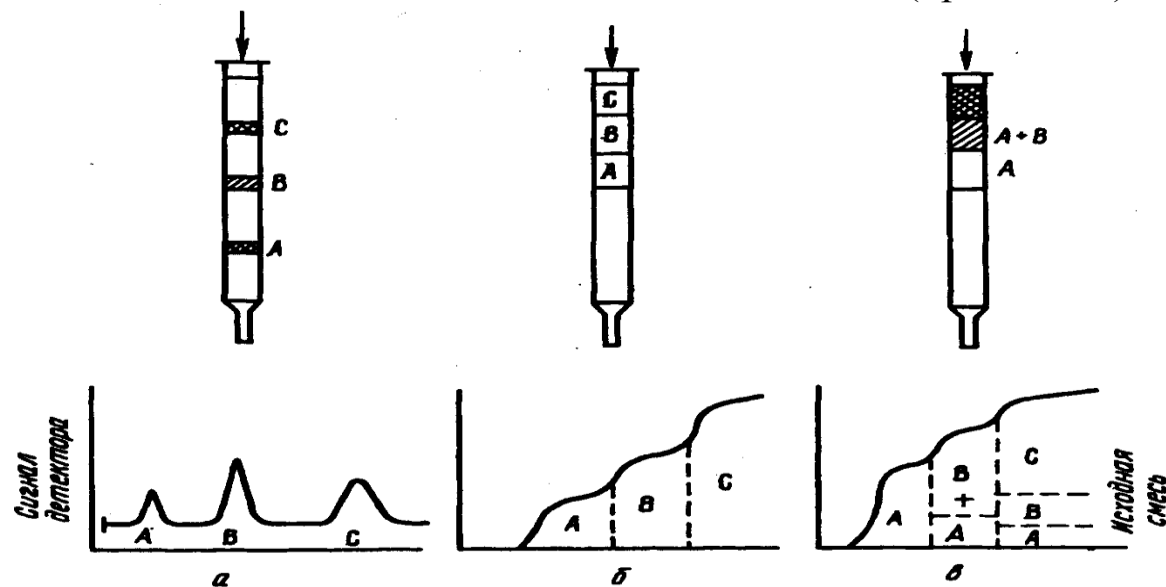
Хроматографический пик	концентрация пробы в подвижной фазе на выходе из колонки как функция времени	качественная и количественная характеристика
Время удерживания	время, которое проходит с момента введения пробы до регистрации самописцем максимума сигнала	Качественный анализ: время удерживание одного компонента при одинаковых условиях хроматографирования — постоянная величина.

Условия хроматографии, влияющие на время удерживания:

- тип колонки;
- состав подвижной фазы;
- скорость потока подвижной фазы;
- температура

Хроматография

Фронтальный способ. Через хромато-графическую колонку с сорбентом непрерывным потоком пропускают раствор исследуемого вещества или газовую смесь.

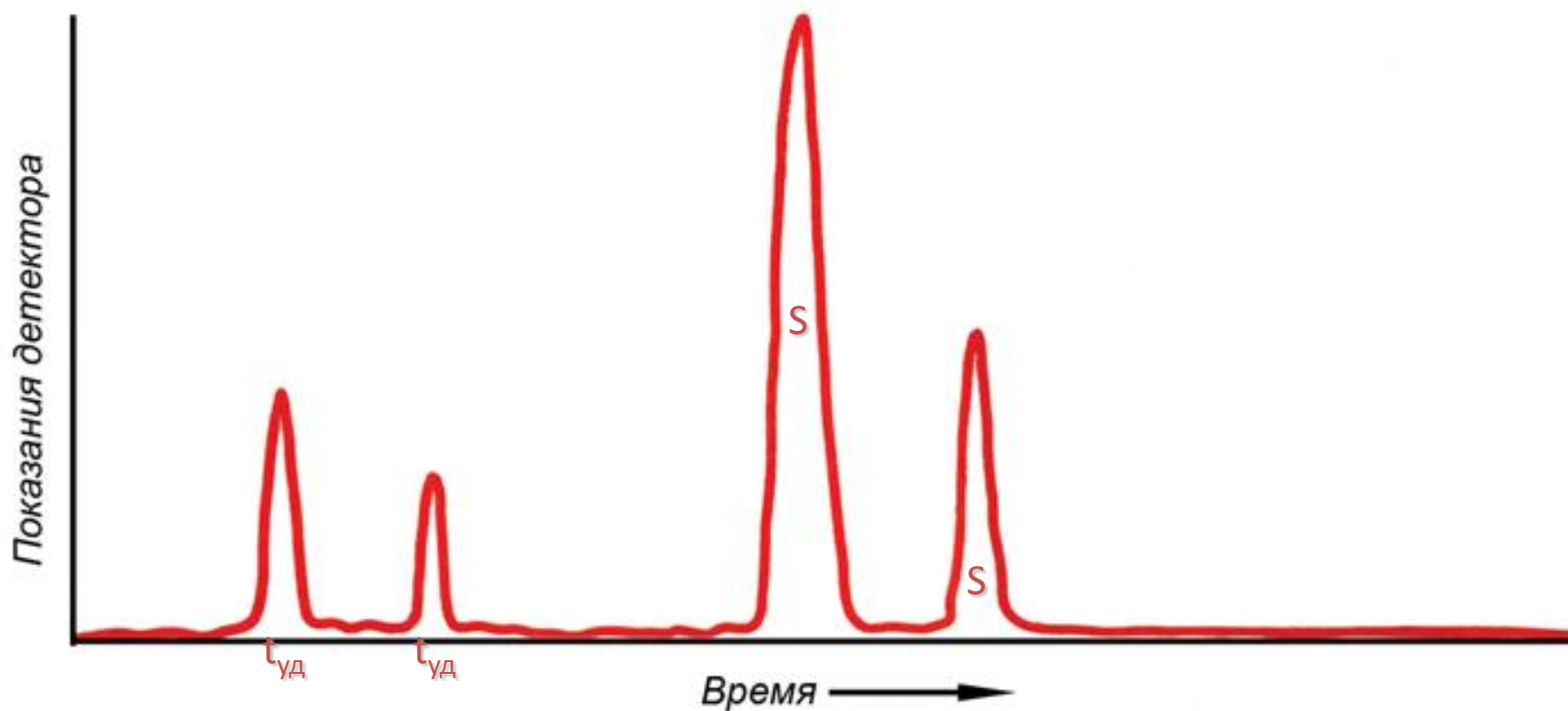


Внутренние и внешние хроматограммы, полученные методом элюентной (а), вытеснительной (б) и фронтальной (в) хроматографии (сорбируемость веществ увеличивается в ряду $A < B < C$)

Элюентный (проявитильный) позволяет полностью разделить многокомпонентную смесь. Исследуемую смесь вводят в колонку в виде порции раствора или газа, а не непрерывно, как при фронтальном способе. После введения такой порции колонку промывают растворителем или газом-носителем (проявляют).

Вытеснительный способ: после введения пробы исследуемой смеси колонку промывают растворителем или газом-носителем, к которым добавлены растворимое вещество или вещество в газообразном (парообразном) состоянии. Это вещество должно адсорбироваться сильнее любого из компонентов разделяемой смеси и называется вытеснителем, так как оно, обладая наибольшей адсорбируемостью, вытесняет более слабо адсорбирующиеся компоненты.

Типичная запись показаний прибора при хроматографическом разделении газов



Первыми из колонки выходят газы, которые адсорбируются хуже.

$t_{уд}$ – время удерживания - качественная характеристика;

S - площадь пика - количественная характеристика.



В какой последовательности будут выходить белки из хроматографической колонки, если пропустить через колонку с анионитом аммонийный буферный раствор ($\text{pH}=9,25$), содержащий смесь глобулинов крови: α -глобулин ($\text{pI}=4,8$), β -глобулин ($\text{pI}=5,2$), γ -глобулин ($\text{pI}=6,4$).

Изоэлектрическая точка (pI) — кислотность среды $\text{p}(\text{H})$, при которой определённая молекула или поверхность не несёт электрического заряда.

Решение.

$\text{pH} (9,25) > \text{pI} \rightarrow$ заряд отрицательный у всех трех белков, $\rightarrow$ все адсорбируются на анионите.

Чем больше разница pH и pI , тем больше величина отрицательного заряда, тем больше адсорбция

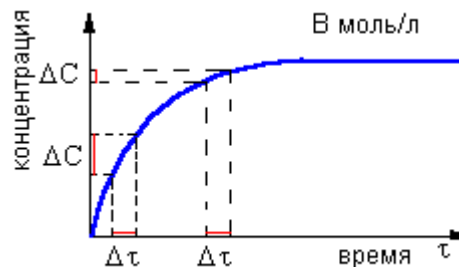
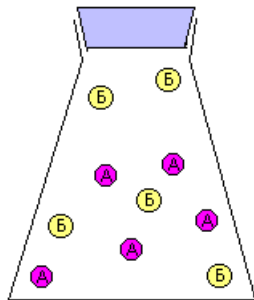
Последовательность выхода из колонки:

γ -глобулин ($\text{pI}=6,4$), β -глобулин ($\text{pI}=5,2$), α -глобулин ($\text{pI}=4,8$)

2 часть

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Кинетика гомогенных химических реакций: основные понятия и определения, основной постулат химической кинетики, порядок и молекулярность реакций, влияние температуры на скорость химических реакций (правило Ван-Гоффа, уравнение Аррениуса)



Как происходит реакция?



- Реагируют только сталкивающиеся частицы (факт столкновения).
- Столкновение должно быть результативным («эффективным»), то есть привести к перестройке хим. связей и образованию нового вещества.
- Столкновение будет результативным, если молекулы обладают запасом энергии ($E_{\text{акт}}$).

Элементарный акт химической реакции — это одновременное результативное столкновение частиц.

Молекулярность

В столкновении может принять участие 1, 2 или 3 частицы (4 и больше одновременно – низкая вероятность).

Число частиц, участвующих в элементарном акте – **молекулярность** реакции. Она может быть равна 1, 2 или 3.

	молекулярность	
$A \rightarrow$	1	$I_2 \rightarrow I^\bullet + I^\bullet$
$A + B \rightarrow$ $2A \rightarrow$	2	$CH_3Br + KOH \rightarrow CH_3OH + KBr$
$A + B +$ $C \rightarrow$ $2A + B \rightarrow$ $3A \rightarrow$	3	$O_2 + NO + NO \rightarrow 2NO_2$

ГОМОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ - реакции, протекающие в однородной среде или в одной фазе.

СКОРОСТЬ ГОМОГЕННОЙ РЕАКЦИИ равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени при неизменном объёме системы.

Математическое выражение для скорости реакции:

$$V_{\text{средняя}} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

где $\Delta c = c_2 - c_1$ $\Delta t = t_2 - t_1$

c_2 и c_1 — концентрация исходного вещества (моль/л·с), в момент времени t_2 и t_1 ; "—" — означает, что концентрация исходного вещества уменьшается

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ - реакции, протекающие на границе раздела фаз, например твёрдой и жидкой, твёрдой и газообразной.

СКОРОСТЬ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ - изменение количества исходного вещества, которое вступает в реакцию или образуется в результате реакции за единицу времени на единицу поверхности раздела фаз (S):

Математическое выражение для скорости реакции:

$$V_{\text{гет}} = \pm \frac{\Delta c}{S \cdot \Delta t}$$

Скорость химической реакции

Скорость **любой химической реакции** зависит от следующих факторов:

1. природа реагирующих веществ
2. концентрация реагирующих веществ
3. давление
4. температура
5. присутствие катализаторов
6. внешнее воздействие (излучение, пластическая деформация и т.д.)

Скорость **гетерогенных реакций** зависит также от:

7. величины поверхности раздела фаз (с увеличением поверхности раздела фаз скорость увеличивается)
8. скорости подвода реагирующих веществ к поверхности раздела фаз и скорости отвода от неё продуктов реакции

1. ПРИРОДА РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ:

- Вещества с ионными и ковалентными полярными связями в водных растворах взаимодействуют с большой скоростью, так как они образуют ионы, которые легко взаимодействуют друг с другом.
- Вещества с неполярными или малополярными ковалентными связями взаимодействуют с различной скоростью в зависимости от их активности.



$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$	в темноте со взрывом
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	при освещении
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$	медленно
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	медленно

Скорость реакции уменьшается, т.к. уменьшается активность галогенов

2. КОНЦЕНТРАЦИЯ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

При увеличении концентрации реагирующих веществ скорость реакции увеличивается, так как при увеличении количества вещества в единице объёма увеличивается число столкновений между частицами реагирующих веществ.

Количественно зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается законом действующих масс (Гульдберг и Ваге, Норвегия, 1867).

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведённых в степень их стехиометрических коэффициентов.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Для реакции, протекающей по уравнению:



этот закон в общем виде будет записан:

$$V = k C_A^a \cdot C_B^b \quad \text{или} \quad V = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b,$$

где C_A , C_B или $[A]$, $[B]$ – концентрации веществ А и В в моль/л; k – константа скорости реакции; a , b – стехиометрические коэффициенты

Зависимость скорости от концентрации исходных веществ

Скорость реакции пропорциональна произведению текущих концентраций взаимодействующих веществ, возведённых в некоторые степени.

Степень – «порядок реакции».



Закон действующих масс

«Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам»

для простых реакций (состоящих из одинаковых элементарных актов).

$$v = kC_A^a C_B^b$$

порядок равен коэффициенту a , b

Основной закон

химической кинетики

для некоторых сложных реакций (состоящих из разных элементарных актов).

$$v = kC_A^{n_A} C_B^{n_B}$$

порядок n_A , n_B не всегда равен коэффициенту, может быть даже дробным



Зависимость скорости от концентрации исходных веществ

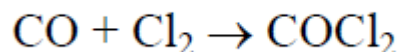
n_A – частный порядок реакции по веществу А,

n_B – частный порядок по веществу В,

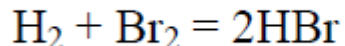
$(n_A + n_B) = n$ – общий порядок реакции.

$2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2 \text{H}_2\text{O}$	$v = k \cdot C_{\text{H}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$	$n(\text{H}_2) = 2, n(\text{O}_2) = 1, n = 3$
---	---	---

Порядок реакции – это эмпирический параметр, показывающий зависимость скорости суммарного процесса от концентраций реагентов.



$$V = kC_{\text{CO}}C_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$

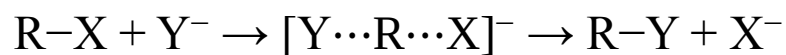
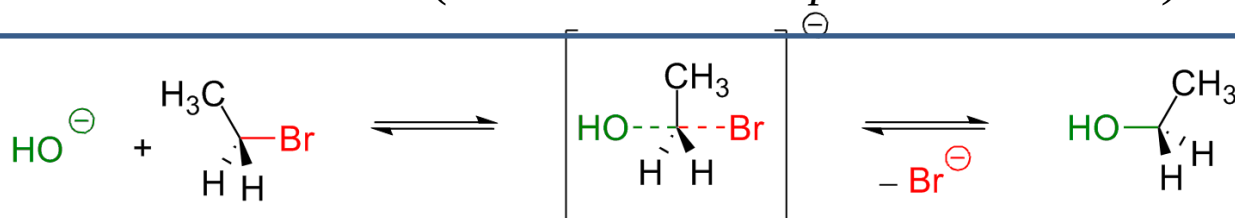


$$V = kC_{\text{H}_2}C_{\text{Br}_2}^{1/2}$$

Молекулярность и порядок совпадают для одностадийных реакций

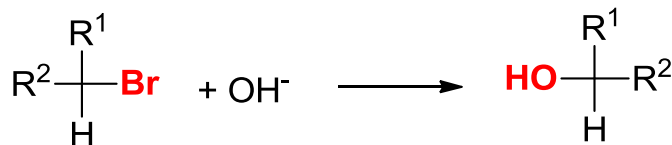
Механизм реакции S_N2

реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения
(*substitution nucleophilic bimolecular*)

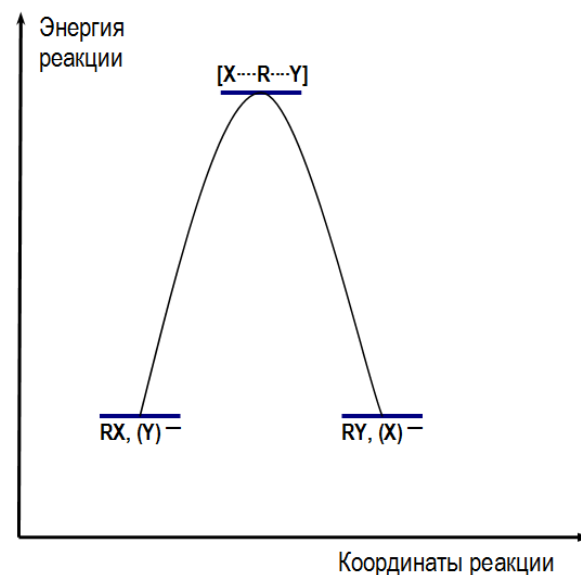


$$\text{Скорость реакции} = k [\text{RX}] [\text{Y}]$$

Одна стадия:
Атака нуклеофила и
отщепление
уходящей группы
происходят
синхронно,
карбокатион не
образуется

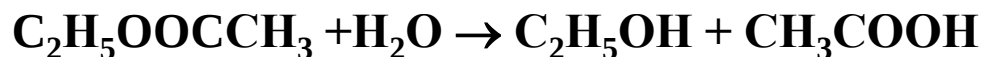


В реакциях S_N2 оптически активных субстратов происходит «обращение конфигурации» и образуется продукт противоположной конфигурации. Т.е. (+) субстрат дает (-)-продукт и наоборот.



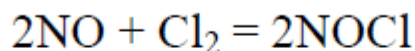
Молекулярность реакции не совпадает с **порядком** реакции в случаях:

1. Постоянство концентрации одного или нескольких участников реакции.



$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const} \Rightarrow V = kC_{\text{эф}}C_{\text{H}_2\text{O}} = k'C_{\text{эф}} \quad \eta = 1$$

2. Ступенчатый характер реакции:

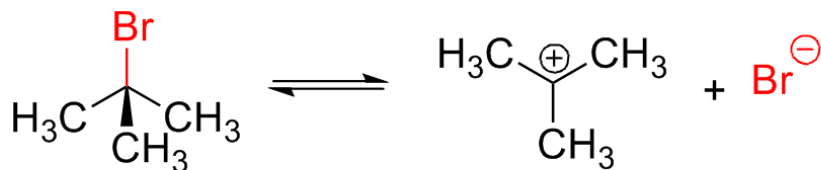


$$V = kC_{\text{NOCl}_2}C_{\text{NO}} \quad \eta = 2$$

Первая стадия протекает быстро, образуется нестойкий продукт NOCl_2 . Вторая стадия – лимитирующая, она определяет скорость и порядок реакции:

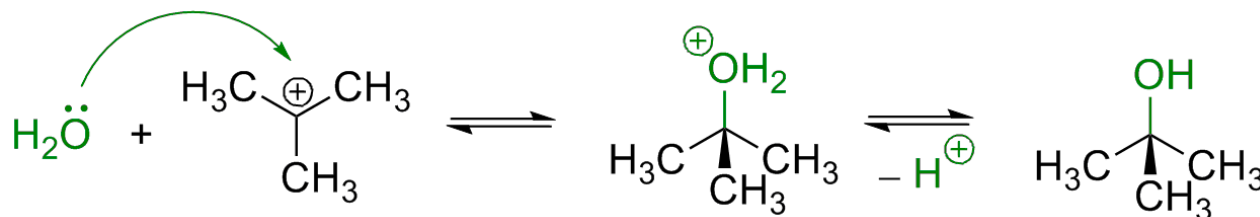
Механизм реакции S_N1

(реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения)
(*substitution nucleophilic monomolecular*)



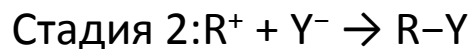
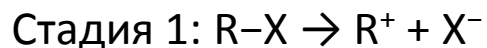
Стадия 1:

Ионизация субстрата, с
образованием карбокатиона
(медленная стадия):

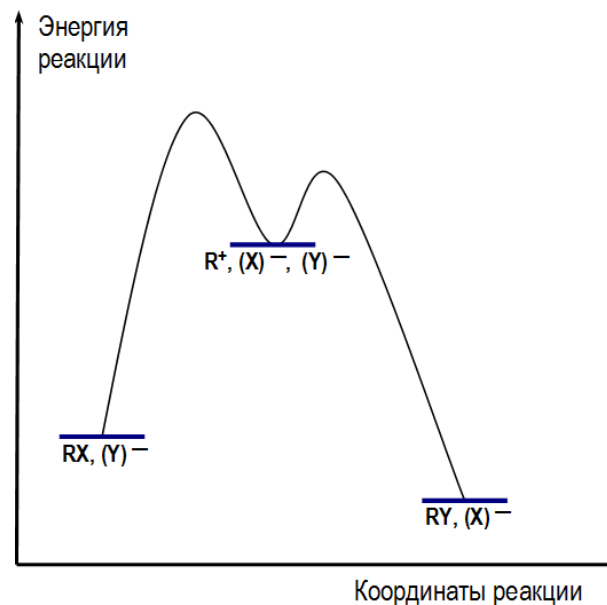


Стадия 2:

Нуклеофильная
атака карбокатиона
(быстрая стадия):

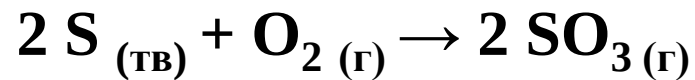


Скорость реакции = $k \times [RX]$





Укажите выражение скорости реакции



а) $V = k[\text{S}] \cdot [\text{O}_2];$

б) $V = k[\text{O}_2];$

в) $V = k[\text{S}]^2 \cdot [\text{O}_2];$

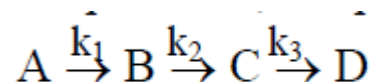
г) $V = k[\text{SO}_3]^2.$

Основные типы реакции

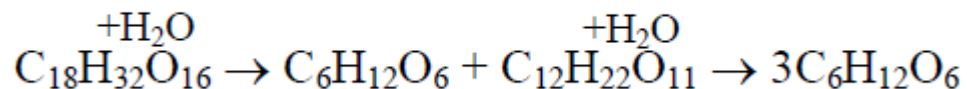
Простые реакции – это реакции, при которых взаимодействие между молекулами исходных веществ осуществляется в одном элементарном акте

Сложные реакции - реакции, состоящие из двух или большего числа простых реакций.

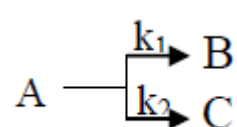
Последовательными называются реакции, протекающие через ряд последовательных стадий. Число ступеней в последовательных реакциях может быть больше двух, причем каждая из стадий отвечает мономолекулярной или более сложной реакции.



Если скорости первой стадии, второй и третьей стадии равны, то $k_1 = k_2 = k_3 = k$. Если $V_1 > V_2$, то $k = k_2$, то есть *скорость последовательной реакции будет определяться лимитирующей стадией*.

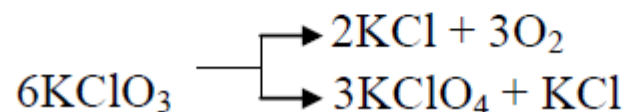
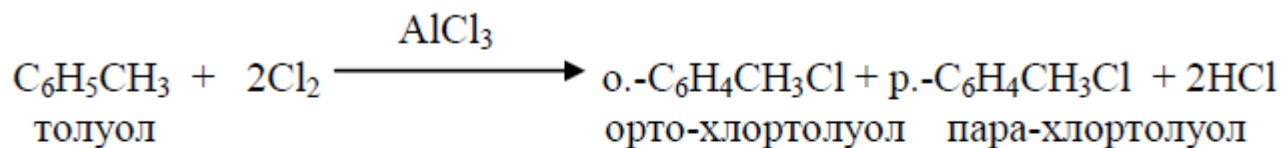


Параллельными называются такие реакции, при которых одни и те же вещества одновременно реагируют с образованием разных продуктов по схеме

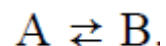


$$V = -\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)C_A$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x}$$



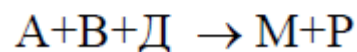
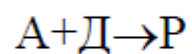
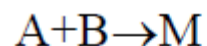
Обратимыми называются химические реакции, одновременно протекающие в прямом и обратном направлениях:



$$V = V_1 - V_2 = k_1 C_A - k_2 C_B,$$

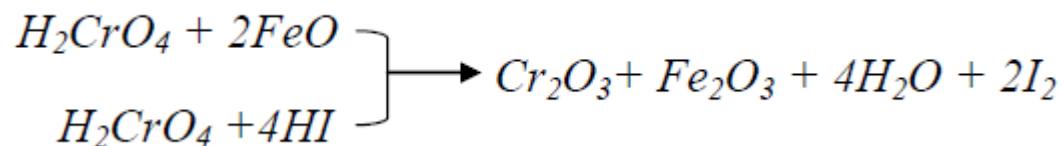
Примеры обратимых реакций – образование сложного эфира, изомеризация нормальных углеводородов.

4. *Сопряженные реакции* – это две реакции, одна из которых, будучи самопроизвольной, вызывает протекание в этой же системе второй химической реакции, неосуществимой в отсутствие первой.



Скорость сопряженной реакции по двум маршрутам определяется скоростью расхода вещества А, то есть $V = -\frac{dC_A}{dt}$

Например, иодоводородная кислота не окисляется непосредственно хромовой кислотой, но если в систему ввести оксид железа (II) , который может непосредственно взаимодействовать с хромовой смесью, то одновременно с окислением оксида железа начинается окисление иодоводорода.



5. *Цепные реакции* – это реакции, протекающие через ряд регулярно повторяющихся элементарных реакций с участием свободных радикалов, атомов или ионов. Для цепных реакций характерны три стадии: 1) зарождение цепи (инициирование); 2) развитие цепи; 3) обрыв цепи.

Скорость неразветвленной цепной реакции пропорциональна числу переносчиков цепи n и возрастает от $V=0$ до значения, определяемого выражением:

$$V = k [A] w_i / k_o,$$

$[A]$ -концентрация реагента, подвергшегося превращению по цепному механизму; k – константа скорости продолжения цепи; w_i – скорость инициирования; k_o – константа скорости обрыва цепи на стенке.

Реакции первого порядка



Все реакции радиоактивного распада являются реакциями первого порядка, реакции изомеризации, распада некоторых молекул в газовой фазе: N_2O_5 , CH_3-O-CH_3 и т.д.

$kC_A = -\frac{dC_A}{d\tau}$	$C = C_0 \cdot e^{-k\tau}$
------------------------------	----------------------------

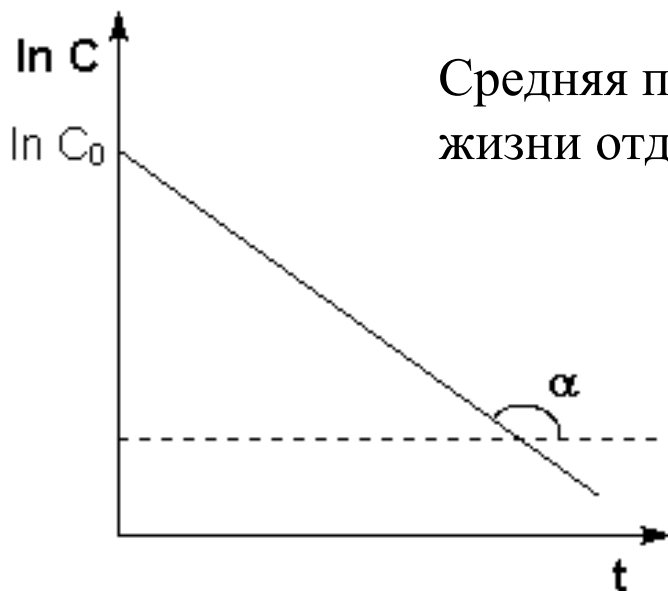
Константа скорости (первый порядок)

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

Размерность - [1/время]

Средняя продолжительность жизни отдельной молекулы

$$\tau_{cp} = \frac{1}{k}$$



Время полупревращения $\tau_{1/2}$ – время, за которое концентрация исходного вещества уменьшается вдвое по сравнению с исходной ($C = \frac{1}{2}C_0$) не зависит от концентрации

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{\frac{1}{2}C_0} = \frac{1}{k} \ln 2$$

Реакции второго порядка



концентрации исходных веществ одинаковы $C_A = C_B = C$

$$kC^2 = -\frac{dC}{d\tau}$$

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

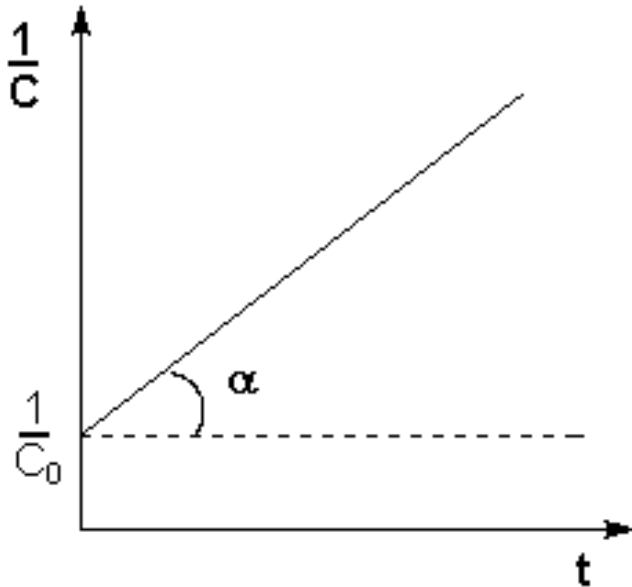
Константа скорости

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{C_0 - C}{\tau \cdot C \cdot C_0}$$

размерность $\left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$

Время полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{1/2 C_0} - \frac{1}{C_0} \right) = \frac{1}{k C_0}$$



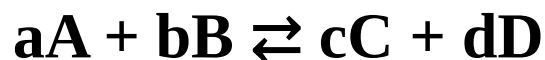
Химическое равновесие

состояние системы не изменяющееся во времени при постоянном давлении, объеме и температуре, при котором скорости противоположных химических процессов равны

Общая характеристика химического равновесия

1. равенство скоростей прямой и обратной реакции;
2. независимость состояния равновесия от того, с какой стороны оно достигнуто — со стороны исходных веществ или со стороны продуктов реакции;
3. динамичность (равновесное состояние сохраняется во времени не вследствие отсутствия или прекращения процесса, а вследствие протекания его одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью);
4. постоянство концентраций всех участников реакции (в состоянии равновесия состав системы не меняется, то есть концентрации реагентов и продуктов реакции остаются постоянными; они называются равновесными);
5. зависимость от внешних условий;
6. способность самопроизвольно восстанавливаться.

Химическое равновесие



$$V_1 = k_1[A]^a [B]^b$$

$$V_2 = k_2[C]^c [D]^d$$

Выразим отношение констант прямой и обратной реакций

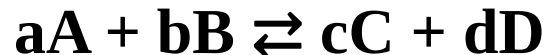
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Так как k_1 и k_2 не зависят от концентрации и при данной температуре являются величинами постоянными, то и их отношение есть величина постоянная

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Основной закон химической кинетики не учитывает вещества, находящиеся в твёрдом состоянии, так как их концентрация постоянна и они реагируют лишь на поверхности, которая остаётся неизменной.

Константа равновесия



Для газов	Для газов, твердых и жидких веществ
$K_P = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$	$K_N = \frac{N_C^c N_D^d}{N_A^a N_B^b}$
Р - парциальные давления газообразных участников реакции	$N_A^a = \frac{a}{a+b+c+d}$ мольные доли участников реакции

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Для любого химического превращения связь между энергией Гиббса при стандартных условиях (ΔG_T°) и энергией Гиббса при любых других условиях (ΔG_T) определяется уравнением:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \Pi$$

где Π – это отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ в неравновесных условиях, так называемая кажущаяся константа равновесия.

В состоянии равновесия $\Delta G_T = 0$ и кажущаяся константа равновесия становится равной истинной константе равновесия (K). Преобразованное **уравнение изотермы** имеет следующий вид:

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

Из уравнения изотермы следует

$$RT \ln K = -\Delta H_T^\circ + T \cdot \Delta S_T^\circ \text{ или}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta S_T^\circ}{R}$$

Интегральная форма уравнения Вант-Гоффа показывает зависимость константы равновесия от температуры при постоянном давлении.

уравнение Вант-Гоффа (1886)

Уравнение Гиббса (Т, Р = const)	Уравнение Гемгольца (Т, V = const)
$\Delta G = \Delta U - \Delta(TS) + \Delta(pV) = \Delta H - \Delta(TS)$	$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS)$
$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} - \ln K_P \right)$	$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} - \ln K_C \right)$

Самопроизвольные реакции

Реакция сдвинута в сторону продуктов реакции	Реакция сдвинута в сторону исходных веществ	Равновесная реакция
$\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} < \ln K_P$	$\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} > \ln K_P$, то $\Delta G > 0$	$\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = \ln K_P$ $\Delta G = 0$

Принцип Ле Шателье – Брауна

В 1884 г. Ле Шателье сформулировал общий принцип смещения равновесия:

Воздействие какого-либо фактора на равновесную систему стимулирует смещение равновесие в таком направлении, которое способствует восстановлению первоначальных характеристик системы.

Из принципа следует, что:

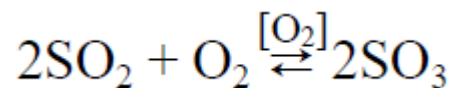
1. увеличение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермического процесса;
2. увеличение давления (для газофазных реакций) смещает равновесие в сторону меньшего объема;
3. увеличение концентрации одного из исходных веществ смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции и наоборот

Влияние различных факторов на положение химического равновесия

Химическое равновесие, отвечающее минимуму энергии Гиббса ($\Delta G=0$), является наиболее устойчивым состоянием системы при данных условиях. Изменение условий равновесия может его нарушить, в результате чего реакция начинает быстрее протекать в прямом или обратном направлении

1). Влияние изменения концентрации. $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$	При увеличении концентрации исходных веществ равновесие смещается таким образом, что увеличиваются концентрации продуктов реакции и наоборот.
--	--

контактный метод получения H_2SO_4



реакцию проводят при избытке воздуха, обогащённого O_2 ; в результате достигается большая степень конверсии SO_2 в SO_3 .



Определите, в какую сторону сместится химическое равновесие реакции



- а) при увеличении концентрации азота;
- б) при уменьшении концентрации водорода;
- в) при уменьшении концентрации аммиака.

Объём системы постоянный.

Решение. Так как азот — исходное вещество, то при увеличении его концентрации возрастёт скорость прямой реакции, равновесие сместится вправо, в сторону образования NH_3 .

Поскольку водород — исходное вещество, то при уменьшении его концентрации скорость прямой реакции понизится, равновесие сместится влево.

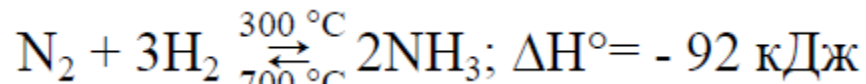
Поскольку аммиак — это продукт реакции, то при уменьшении его концентрации скорость обратной реакции уменьшится, равновесие сместится вправо, в сторону его образования.

Влияние различных факторов на положение химического равновесия

Влияние температуры на состояние равновесия $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$	При повышении температуры химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции и наоборот (при понижении – в сторону экзотермической).
--	---

В термохимических уравнениях приводятся Q (теплота)

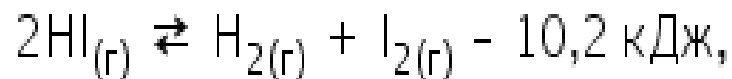
реакции синтеза аммиака



прямая реакция экзотермическая, а обратная – эндотермическая. Более низкая температура (300 °C) способствует образованию аммиака, а более высокая температура (700 °C) способствует разложению NH₃.



Укажите, в какую сторону идут данные реакции, используя термохимические уравнения

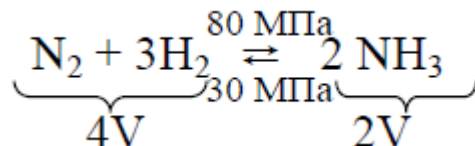


прямая реакция синтеза HI идёт с выделением теплоты, а обратная — с поглощением такого же количества теплоты.

При повышении температуры в равновесной системе в большей степени увеличивается скорость реакции распада HI с *поглощением теплоты*. Так ослабляется нагревание и уменьшается количество подведённой теплоты

Влияние различных факторов на положение химического равновесия

Влияние давления на состояние равновесия $\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT}$	Увеличение внешнего давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с уменьшением объёма , и наоборот
--	---



При синтезе происходит уменьшение объёма. Значит, при относительно высоких давлениях (80 МПа), положение равновесия сдвигается в направлении образования NH_3 а при относительно низких давлениях (<30 МПа) – в направлении образования смеси N_2 и H_2 .

Из предложенного перечня веществ выберите по две пары, скорость реакции между которыми повышается при увеличении давления:

1) Cu и O₂

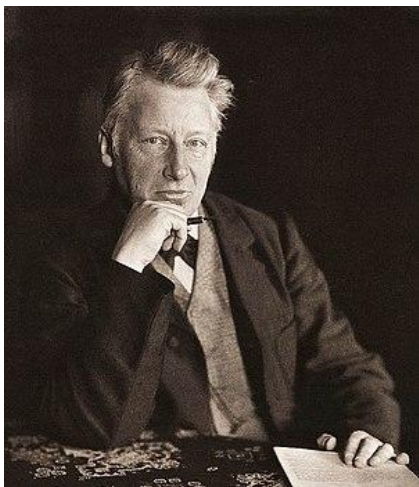
2) Fe и H₂SO_{4(p-p)}

3) NH₃ и O₂

4) Zn и HCl_(p-p)

5) BaCl_{2(p-p)} и H₂SO_{4(p-p)}

Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа



Якоб Хендрик (Хенри)
Вант-Гофф
1852-1911

оценка влияния температуры на скорость реакции может быть сделана по величине температурного коэффициента

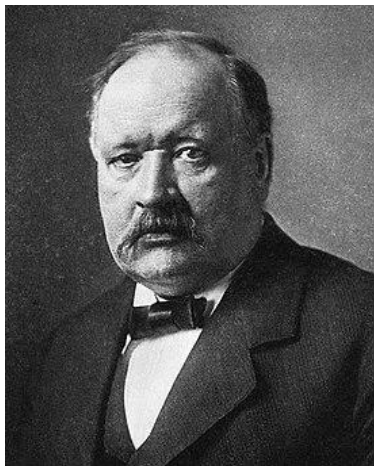
$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}, \quad \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

где k_t константа скорости при температуре t , а k_{t+10} – константа скорости при температуре $t+10$. Средняя величина температурного коэффициента для многих реакций изменяется в 2-4 раза:

«При повышении температуры на каждые 10 градусов константа скорости гомогенной элементарной реакции увеличивается в два – четыре раза»

Правило Вант-Гоффа является весьма приближённым и применимо только в очень ограниченном интервале температур: от 10 до 400 °С, а также при энергии активации от 60 до 120 кДж/моль. Правило Вант-Гоффа дает неверные результаты для крупных молекул, например, белков и полимеров.

Влияние температуры на скорость реакции. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.



Сванте Август
Аррениус
1859-1927

В более общем виде зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением С. Аррениуса (1889):

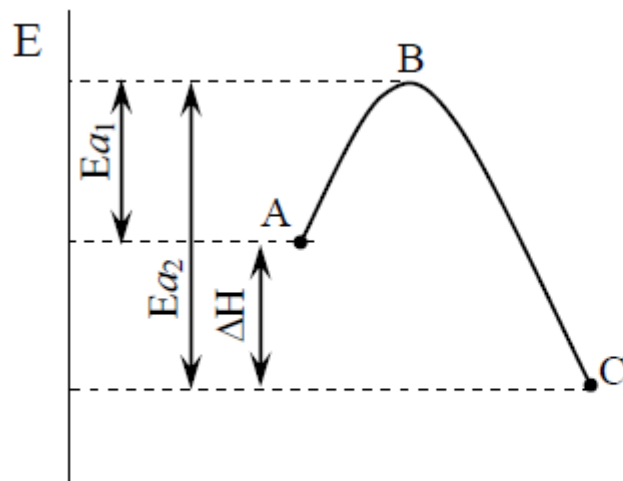
$$\ln k = A - \frac{E_a}{RT},$$

где k – константа скорости реакции; T – температура по абсолютной шкале, A называется предэкспоненциальным множителем, а E_a – энергия активации

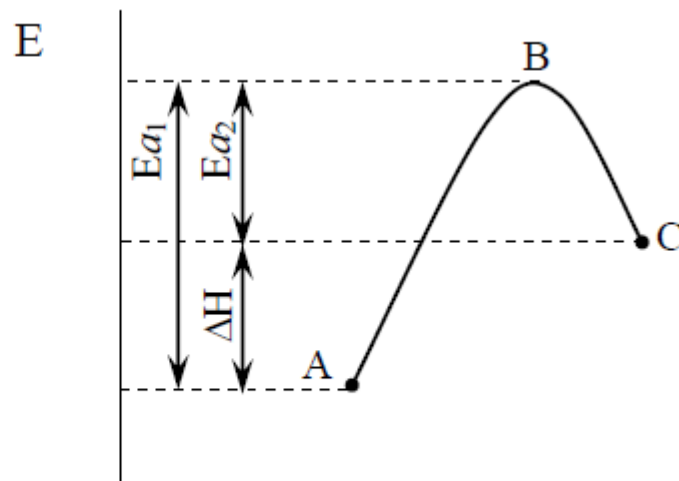
A – это число столкновений за 1 секунду в единице объема, при единичной концентрации реагентов.

Энергия активации – это энергия, избыточная по сравнению со средней, которой должны обладать сталкивающиеся молекулы, чтобы быть способными к химическому взаимодействию. Активация может быть вызвана повышением температуры, действием электрического поля, облучением исходных веществ

Энергетическая диаграмма реакции.



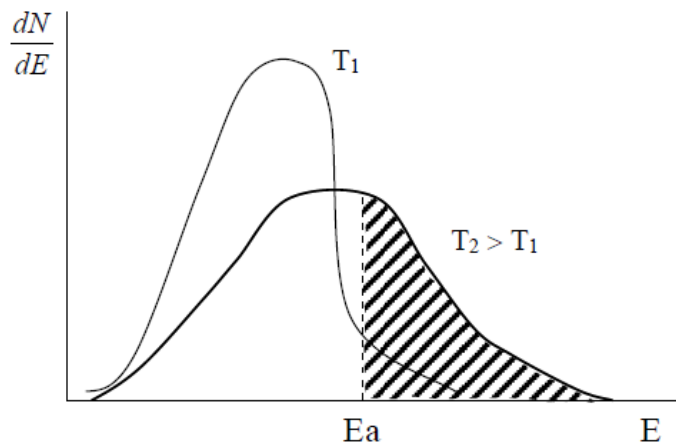
Ход экзотермической реакции



Ход эндотермической реакции

На пути к осуществлению любой химической реакции стоит как бы энергетический барьер, для преодоления которого молекулы реагентов должны приобрести некоторое критическое значение энергии, превосходящее среднюю энергию. Это избыток энергии над её средним значением и представляет собой энергию активации. Графически это видно на профиле пути реакции.

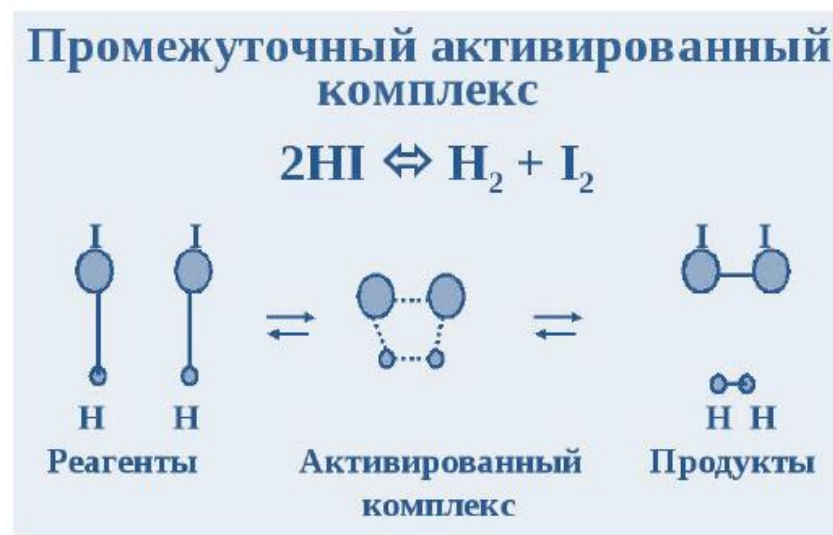
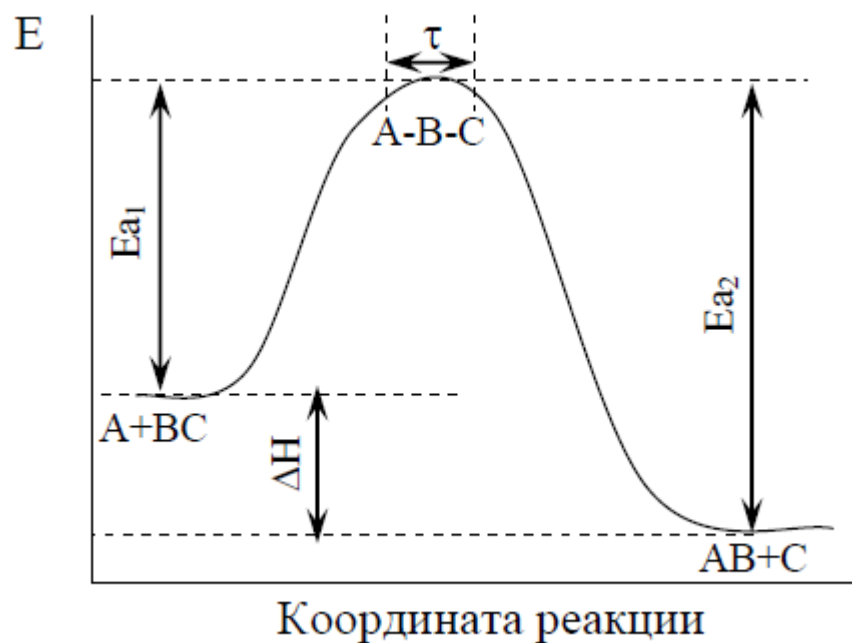
Энергия активации. Теория активных столкновений (Аррениус, 1889)



реакция возможна лишь при столкновении молекул, обладающих определённой энергией, избыточной по сравнению со средней. Чем больше энергия активации, тем меньше скорость реакции.

Распределение частиц по энергиям.

Энергия активации. Теория переходного состояния или активированного комплекса (Эйринг, Эванс, Поляни (1935))



Энергетическая диаграмма реакции.

Теория активного комплекса основана на том, что всякая химическая реакция протекает путём постепенной перестройки химических связей с образованием некоторого активного комплекса, который распадается на продукты реакции.

Применение хроматографических методов

- количественная оценка основного вещества в субстанции;
- проведение определения примесей в субстанциях и лекарственных формах;
- проведение предварительного и подтверждающего этапов при фармацевтическом и химико-токсикологическом анализе;
- определение чистоты пищевых продуктов и воды;
- изучение кинетики химических реакций;
- проведение анализа нефтепродуктов и т.д.



ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

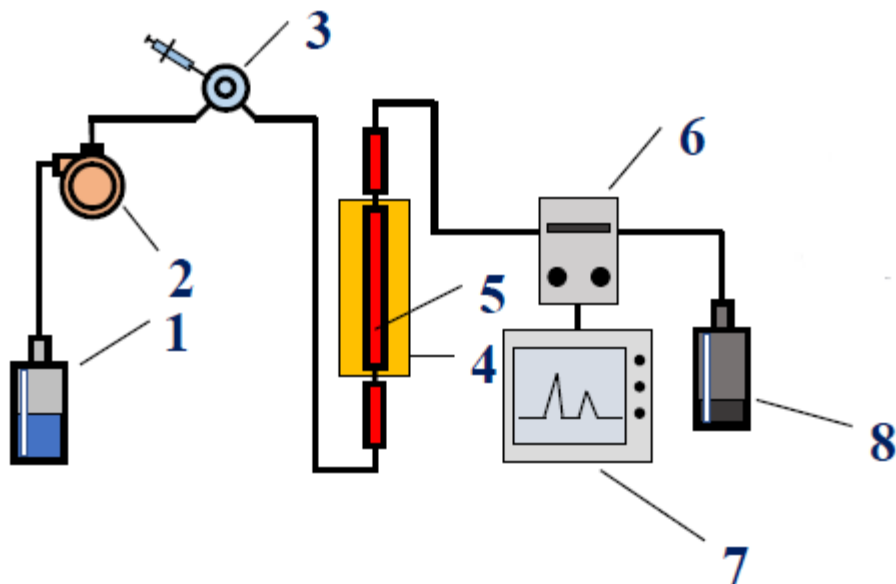


Схема одномерной восходящей хроматограммы (1 и 2 - стандартные вещества, 3 - анализируемая смесь веществ).

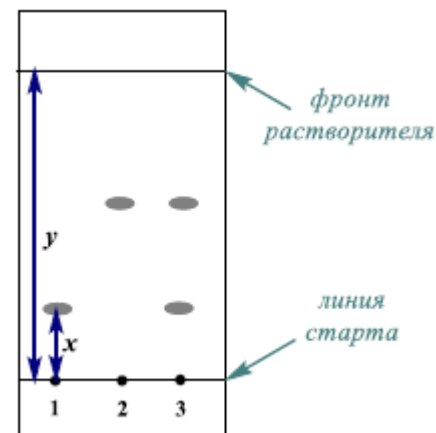


Схема жидкостного хроматографа. 1 —резервуар с растворителем; 2 —насос с датчиком давления; 3 — ручной или автоматический инжектор (автосемплер) —устройство для ввода пробы; 4 —термостат; 5 —хроматографическая колонка; 6 —детектор; 7 —устройство сбора и обработки данных; 8 —резервуар для отработанного растворителя.

ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

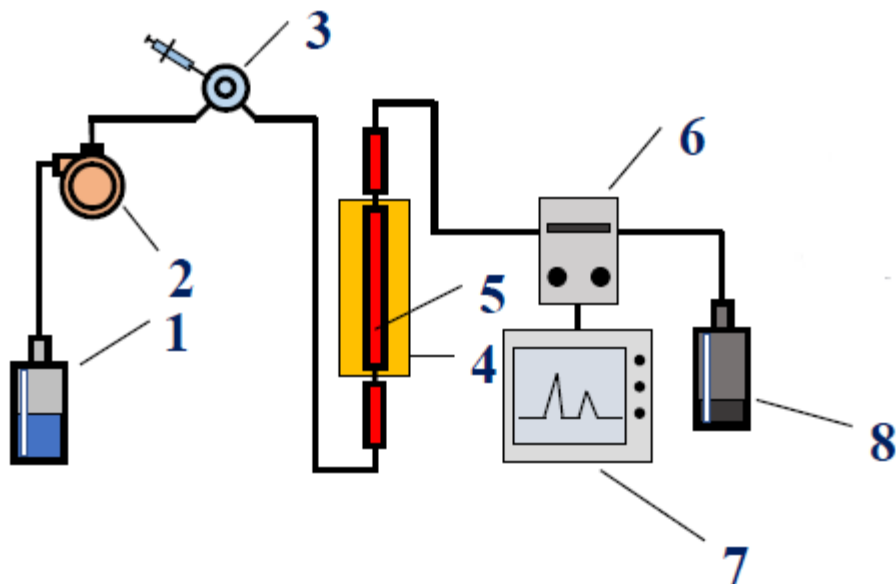


Схема одномерной восходящей хроматограммы (1 и 2 - стандартные вещества, 3 - анализируемая смесь веществ).

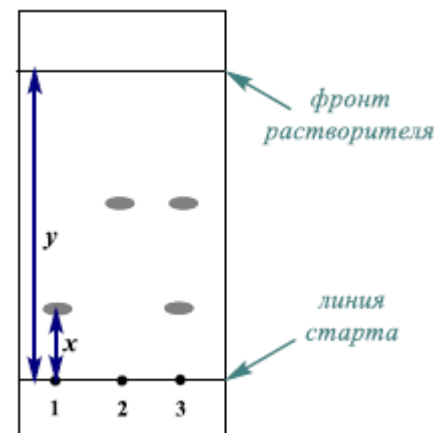


Схема жидкостного хроматографа. 1 —резервуар с растворителем; 2 —насос с датчиком давления; 3 — ручной или автоматический инжектор (автосемплер) —устройство для ввода пробы; 4 —термостат; 5 —хроматографическая колонка; 6 —детектор; 7 —устройство сбора и обработки данных; 8 —резервуар для отработанного растворителя.

ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

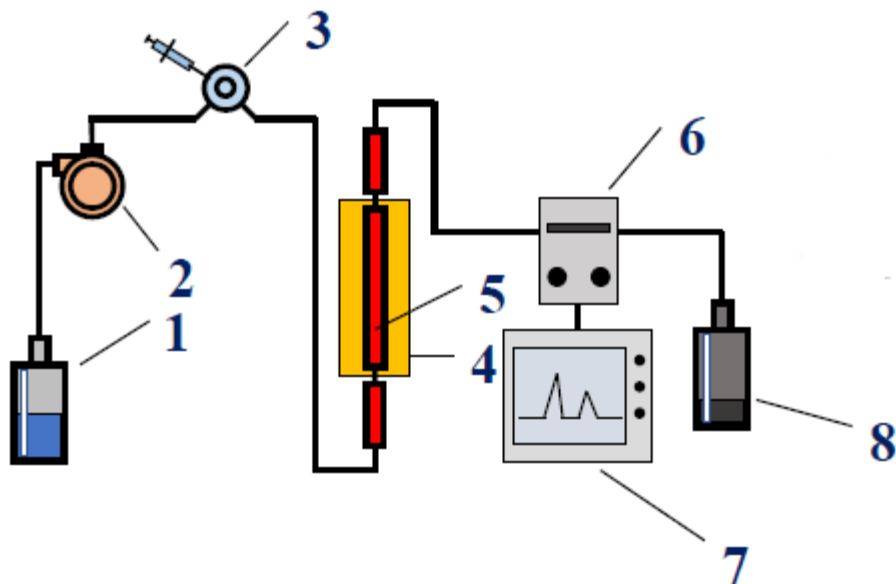


Схема одномерной восходящей хроматограммы (1 и 2 - стандартные вещества, 3 - анализируемая смесь веществ).

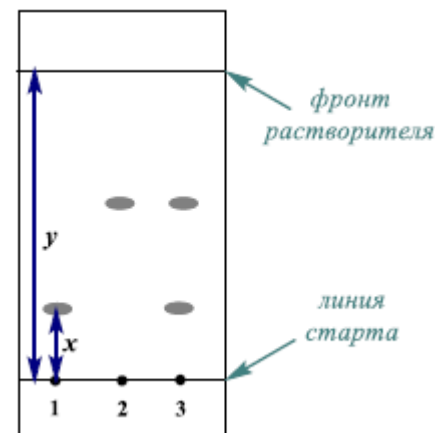


Схема жидкостного хроматографа. 1 —резервуар с растворителем; 2 —насос с датчиком давления; 3 — ручной или автоматический инжектор (автосемплер) —устройство для ввода пробы; 4 —термостат; 5 —хроматографическая колонка; 6 —детектор; 7 —устройство сбора и обработки данных; 8 —резервуар для отработанного растворителя.