

Физическая и коллоидная химия

{

Ст. преподаватель, к.х.н.

Казнина Марина Александровна

Учебная литература

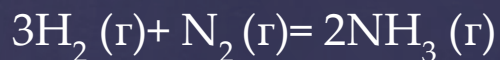
№ п/п	Наименование	Автор(ы)	Количество экземпляров в библиотеке
1	Органическая и физколлоидная химия. Практикум	И.В.Васильцова, Т.И. Бокова, Г.П. Юсупова	Эл. ресурс
2	Физическая и коллоидная химия	Н.Г Нигматуллин	Эл. ресурс
3	Физическая химия	А.А. Попова, Т.Б. Попова	Эл. ресурс
4	Адсорбционные взаимодействия на поверхности почвенных частиц	Красотина Т.С.	38
5	Курс коллоидной химии	Фридрихсберг Д.А	71
6	Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии	Красотина Т.С.	65
7	Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии	Красотина Т.С.	Элект. ресурс
8	Физическая и коллоидная химия,	Заплишный В.Н	58
9	Физическая и коллоидная химия. Практикум	Маринкина Г.А.	Элект. ресурс

Химическая кинетика-

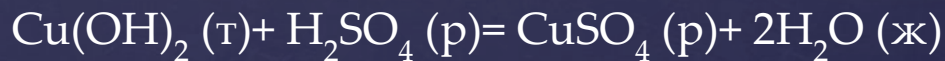
это наука, изучающая скорость химических реакций, факторы, влияющие на них, механизм и закономерности рассматриваемых химических процессов.

Химические реакции можно подразделять на два вида: гомогенные и гетерогенные.

Гомогенными называют реакции, протекающие в одной фазной системе.



Гетерогенными— реакции в системах, состоящих из двух или большего количества фаз.



Фазой называют совокупность всех частей системы, одинаковых во всех «точках» своего объема по составу и физико-химическим свойствам и отделенных от других частей поверхностью раздела.

Гомогенные реакции протекают во всем объеме системы, а гетерогенные— на поверхности раздела фаз, где частицы реагирующих веществ могут соприкоснуться друг с другом.

Средняя скорость гомогенной реакции (v) равна изменению концентрации вещества в единицу времени:

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}; \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}} \right] \text{ или } \left[\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{МИН}} \right]$$

где C_1 и C_2 — исходная и конечная концентрация вещества, моль/л,
 t — время реакции, с. или мин.

Истинная или мгновенная скорость равна

$$v_{\text{МГН}} = \pm \frac{dC}{dt}$$

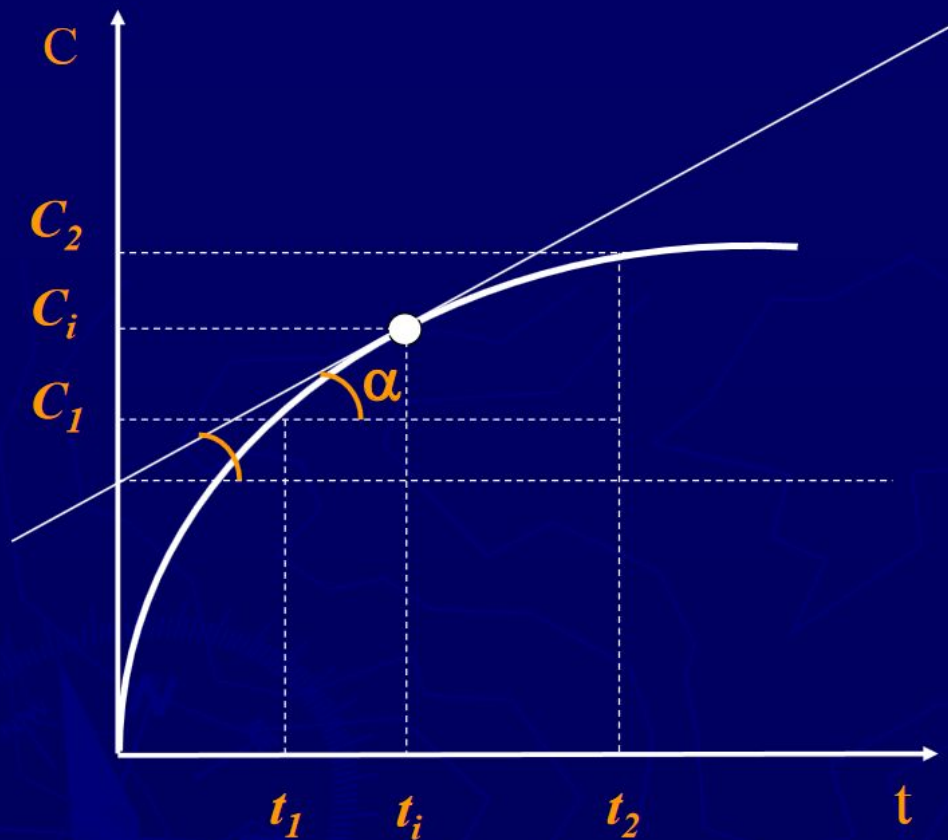
□

знак (+) свидетельствует, что вещество образуется,
знак (–) свидетельствует, что вещество расходуется.

Средняя скорость гетерогенной реакции равна изменению количества вещества в единицу времени на единице площади поверхности раздела фаз:

$$v_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t}$$

где n — изменение количества вещества, моль;
 S — площадь поверхности раздела фаз, м^2



$$V_{\text{МГН}} = \frac{dC_i}{dt_i} = \text{tg} \alpha$$

$$V_{\text{ср}} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \approx \text{tg} \alpha$$

Чем меньше Δt , тем ближе численно $V_{\text{ср}}$ и $V_{\text{МГН}}$.

Факторы, влияющие на скорость химической реакции:

1. Природа реагирующих веществ
2. Концентрация реагентов
3. Давление (для газов)
4. Температура
5. Катализаторы
6. Площадь поверхности(для гетерогенных реакций)

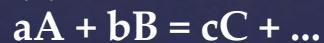


Основной закон химической кинетики – закон действующих масс:

Открыли К. Гульдберг и П. Вааге, 1864-1867гг

Скорость простой (одностадийной) химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам).

Для одностадийной реакции



По закону действующих масс

$$v = k[A]^a[B]^b$$

Данное уравнение определяет зависимость скорости реакции от концентраций реагентов (исходных веществ), называется кинетическим уравнением реакции

Коэффициент пропорциональности k в кинетическом уравнении, показывающий, с какой скоростью протекает реакция при концентрациях реагирующих веществ, равных единице (1 моль/л), называется константой скорости. Константа скорости не зависит от концентраций реагирующих веществ, но зависит от температуры, катализатора и др.

Показатель степени, с которым концентрация данного вещества входит в кинетическое уравнение, называется **порядком реакции** по этому веществу. Порядком реакции в целом называют сумму порядков реакции по всем реагирующим веществам.

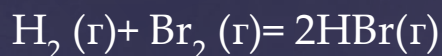
Таким образом, кинетическое уравнение относится к реакции порядка a по веществу А и порядка b по веществу В; порядок реакции в целом равен $(a + b)$.

Лишь в редких случаях экспериментально установленный кинетический порядок совпадает со стехиометрическим коэффициентом вещества в уравнении химической реакции. Это связано с тем, что в большинстве случаев реакция протекает не путем одностадийного прямого перехода частиц исходных веществ в частицы продуктов реакции, а состоит из нескольких простых (элементарных) стадий.

Совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция, называется механизмом химической реакции. Скорость сложной химической реакции в целом определяется скоростью наиболее медленной элементарной реакции; ее называют **лимитирующей стадией химического процесса**.

Кинетический порядок сложной реакции может быть нулевым (скорость не зависит от концентрации данного реагирующего вещества), первым, вторым, третьим (реакции более высокого порядка, чем третий, неизвестны) и даже дробным.

Например, порядок реакции



по брому равен $1/2$ (при малых концентрациях HBr).

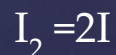
Из сказанного следует, что порядок и кинетическое уравнение химической реакции следует устанавливать экспериментально. Классификация химических реакций

Химические реакции бывают **простые** (состоящие из одного элементарного акта взаимодействия реагирующих частиц) и **сложные** (состоящие из нескольких отдельных элементарных актов)

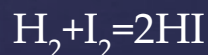
Число взаимодействующих в данной реакции частиц (молекул, атомов, ионов) определяет ее **молекулярность**.

Различают:

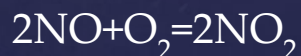
Мономолекулярные



Бимолекулярные



Тримолекулярные



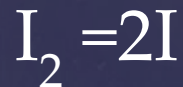
Классификация химических реакций

Химические реакции бывают *простые* (состоящие из одного элементарного акта взаимодействия реагирующих частиц) и *сложные* (состоящие из нескольких отдельных элементарных актов)

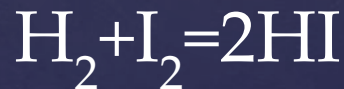
Число взаимодействующих в данной реакции частиц (молекул, атомов, ионов) определяет ее *молекулярность*.

Различают:

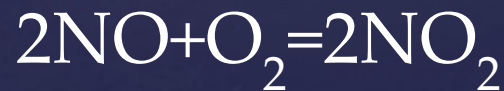
Мономолекулярные



Бимолекулярные



Тримолекулярные



Влияние температуры на скорость химической реакции



В 1880г. Голландский химик Якоб Вант-Гофф опытным путем обнаружил, что при повышении температуры на 10°C скорость многих реакций возрастает в 2-4 раза

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

При повышении температуры на каждые 10 С скорость увеличивается в 2-4 раза.

γ – температурный коэффициент

Для каждой реакции температурный коэффициент определяется опытным путем.

Правило Вант-Гоффа используется для приближенной оценки изменения константы скорости реакции при повышении или понижении температуры. Более точное соотношение между константой скорости и температурой установил шведский химик Сванте Аррениус

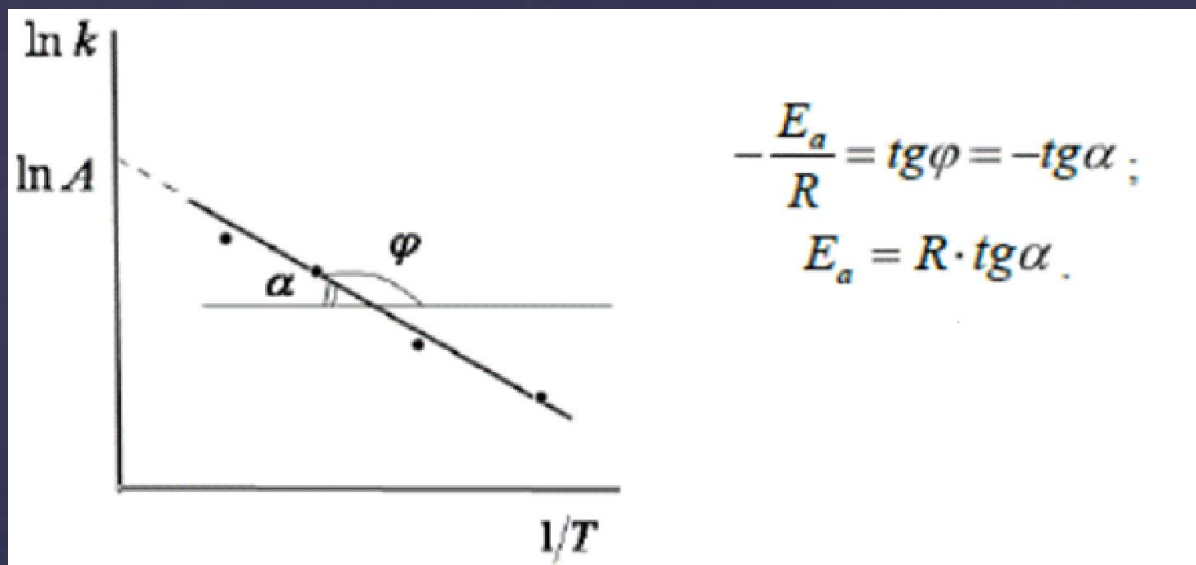
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Энергия активации (E_a - кДж/моль)- это избыточная энергия частиц над средней энергией теплового движения частиц , которую нужно затратить, чтобы достичь эффективного столкновения частиц.

R- универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/моль·К

Энергию активации находят графическим или аналитическим способом:

Графический метод определения энергии активации. Необходимо иметь несколько значений k при разных T , чтобы построить график $\ln k = f(T)$.



Аналитический метод определения энергии активации применим, если есть возможность определить две константы скорости при двух температурах.

$$E_a = \ln \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2}$$

РАСТВОРЫ

Раствор- это однофазная гомогенная система (твердая, жидкая или газообразная), состоящая из двух и более компонентов.

Растворитель – это составная часть раствора, которая преобладает, не изменяющее своего агрегатного состояния в процессе растворения.

Растворенное вещество присутствует в растворе в меньшем , чем растворитель количестве и может изменять свое агрегатное состояние при растворении.

По физико-химической природе растворенного вещества все растворы подразделяют на 2 большие группы:

1. **электролиты**- растворы, проводящие электрический ток
2. **неэлектролиты** –растворы, не способные проводить электрический ток.

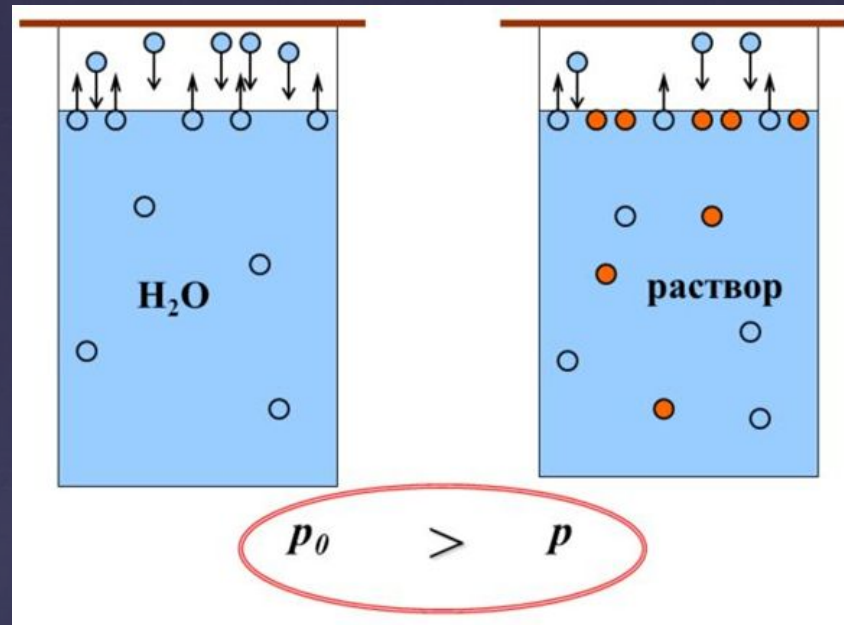
Коллигативные свойства растворов-

свойства, которые определяются только числом растворенных частиц, а не их природой.

К ним относят:

1. Давление пара над раствором
2. Повышение температуры кипения раствора
3. Понижение температуры замерзания раствора
4. Осмотическое давление

Давление насыщенного пара над раствором. Законы Рауля



Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется *насыщенным паром*.

Давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью (или твердым телом) называется *давлением насыщенного пара*.

P_A^0 - давление насыщенного пара над чистым растворителем,

P_A - давление насыщенного пара растворителя над раствором

Растворяя вещество в данном растворителе, мы понижаем концентрацию молекул последнего в единице объема и уменьшаем этим число молекул, вылетающих в единицу времени из жидкой среды в парообразную. В результате этого равновесие между жидкостью и паром установится при меньшей концентрации пара, т.е. при меньшем его давлении. Следовательно, *давление пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем*. При этом *понижение давления пара будет тем больше, чем больше концентрация растворенного вещества в растворе*.

I Закон Рауля: Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором численно равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

$$N_B = \frac{n}{n_0 + n}$$

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B$$

n_0 - количество молей растворителя

n - количество молей растворенного вещества

II Закон Рауля: Температура кипения раствора всегда выше, чем температура растворителя, а температура замерзания раствора всегда ниже, чем чистого растворителя

Математическая зависимость:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m,$$

где m - моляльность раствора (число молей вещества на кг растворителя);

E - коэффициент пропорциональности, называется эбулиоскопической постоянной или молекулярным повышением температуры кипения.

Для воды $E_{\text{вода}} = 0,52$; для бензола $E_{\text{бензол}} = 2,64$.

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m,$$

K - криоскопическая константа. Для воды $K_{\text{вода}} = 1,86$; для бензола $K_{\text{бензол}} = 5,1$.

Применение закона Рауля

Уравнениями, выражающими зависимость понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения, удобно пользоваться для определения молярной массы растворенного вещества. Для проведения опыта выбирают подходящий растворитель с известной криоскопической или эбулиоскопической постоянной. Далее приготавливают раствор не слишком большой концентрации (не более 0,5М) и точно измеряют понижение $T_{\text{зам}}$ или повышение $T_{\text{кип}}$

Эбулиоскопический метод:

$$M = \frac{g \cdot E \cdot 1000}{g_0 \cdot \Delta T_k}$$

g и g_0 – количество растворенного вещества и растворителя в г соответственно, M - молекулярная масса растворенного вещества

Криоскопический метод:

$$M = \frac{g \cdot K \cdot 1000}{g_0 \cdot \Delta T_3}$$

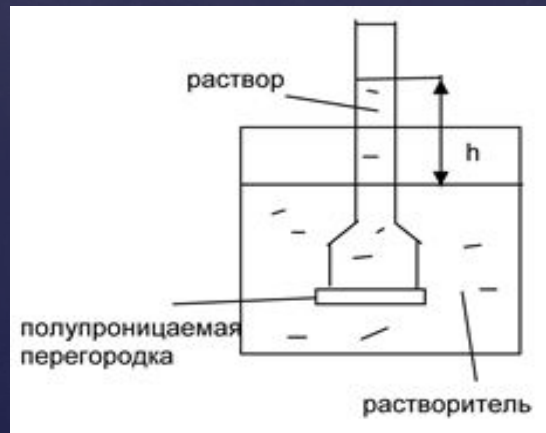
ОСМОС

Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации растворенного вещества в результате хаотического теплового движения частичек раствора

Односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану (целлофан, пергамент, стенки живых клеток, стенки кишечника) в сторону более концентрированного раствора называется **осмосом**.

Сила, заставляющая растворитель переходить через полупроницаемую мембрану в раствор называется **осмотическим давлением**.

Осмотическое давление определяется в осмометрах, основной частью которого является полупроницаемая перегородка из материала, способного пропускать только молекулы растворителя, но не растворенного вещества



Анализируя результаты изучения осмотического давления разных растворов голландский химик Вант Гофф , пришел к выводу: в разбавленных растворах растворитель и растворенное вещество ведут себя подобно газам. Поэтому к разбавленным растворам применимо уравнение состояния идеальных газов в следующей форме:

$$P_{\text{осм}} \cdot V = nRT$$

где $P_{\text{осм}}$ – осмотическое давление, n – число молей растворенного вещества. Решив это уравнение относительно $P_{\text{осм}}$ и произведя замену $n/V = C$, получают выражение, называемое **законом Вант-Гоффа**:

$$P_{\text{осм}} = CRT$$

C – концентрация растворенного вещества, моль/л.

Закон Вант Гоффа: Осмотическое давление разбавленного раствора равно газовому давлению, которое создало бы растворенное вещество, если бы оно в виде газа при той же температуре занимало бы тот же объем, что и раствор.

С увеличением концентрации в растворе увеличивается вероятность процессов ассоциации и диссоциации, влияющих на осмос. Поэтому в данное уравнение Вант Гофф ввел изотонический коэффициент (i), который показывает во сколько раз реально наблюдаемое давление выше теоретического.

17

$$P_{\text{осм}} = iCRT$$

Растворы , обладающие одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими.

Значение осмоса:

Осмоз и осмотическое давление имеют огромное значение в биологических явлениях, т. к. оболочки клеток биологических тканей являются полупроницаемыми перегородками. Вследствие осмоса вода и питательные растворы поднимаются из почвы по корням и далее по стволу растения на значительную высоту. Осмотическое давление внутри живых клеток обуславливает прочность и упругость тканей, и благодаря ему осуществляется солевой обмен живой ткани с окружающей средой. Действием осмотического давления объясняется также набухание семян растений.