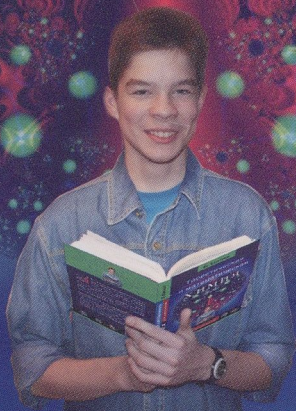


В. В. ЕРЕМИН

Теоретическая
и математическая

ХИМИЯ



Х И М И Я
Д Л Я Ш К О Л Ь Н И К О В

ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ



УДК 542
ББК 74.200.58:24.1
Е70

При написании книги
автор пользовался поддержкой
фонда «Вольное Дело»

Еремин В. В.
Е70 Теоретическая и математическая химия для школьников. Подготовка к химическим олимпиадам. — М.: МЦНМО, 2007. — 392 с.

ISBN 978-5-94057-285-5

На школьном уровне показаны межпредметные связи химии с другими науками. Рассмотрены основные области применения элементарной математики и теоретической физики к химическим явлениям. Каждый раздел книги содержит подробный теоретический материал, разобранные задачи и задачи для самостоятельного решения. Ко всем задачам даны ответы.

Книга предназначена для углубленного изучения химии в средней школе, а также для подготовки к химическим олимпиадам различного уровня — от школьных до международных. Она может быть полезна всем интересующимся химией и ее многочисленными приложениями.

ББК 74.200.58:24.1

Еремин Вадим Владимирович

Теоретическая и математическая химия для школьников.
Подготовка к химическим олимпиадам.

Художник обложки *Д. В. Карпова*

Подписано в печать 6.06.2007 г. Формат 60 × 90 ¹/₁₆.
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Печ. л. 24,5.
Тираж 3000 экз. Заказ № 1103.

Издательство Московского центра
непрерывного математического образования
119002, Москва, Большой Власьевский пер., 11.
Тел. (495)-241-74-83.

Отпечатано с готовых диапозитивов в ППП «Типография „Наука“».
119009, Москва, Шубинский пер., 6.

Книги издательства МЦНМО можно приобрести в магазине
«Математическая книга», Большой Власьевский пер., д. 11.
Тел. (495) 241-72-85. E-mail: biblio@mccme.ru

ISBN 978-5-94057-285-5

© Еремин В. В., 2007.
© МЦНМО, 2007.

<https://vk.com/chemzone>

More chemistry books and other useful resources are available on <https://vk.com/chemzone>

Оглавление

Предисловие	4
Глава 1. Элементарная математика в химии	5
§ 1. Роль математики в химии	5
§ 2. Расчеты и оценки	6
§ 3. Алгебра	12
§ 4. Геометрия	20
§ 5. Элементы математического анализа	26
§ 6. Элементы комбинаторики	35
§ 7. Компьютерная математика в химии	40
Литература	43
Глава 2. Строение атомов и молекул	45
§ 1. Происхождение атомов и молекул	45
§ 2. Строение ядер атомов. Ядерные реакции	50
§ 3. Элементарные понятия квантовой механики	63
§ 4. Электронные конфигурации атомов	90
§ 5. Химическая связь и строение молекул	120
Литература	143
Глава 3. Химическая термодинамика	145
§ 1. Тепловые эффекты химических реакций	147
§ 2. Второй закон термодинамики	160
§ 3. Фазовое равновесие и фазовые переходы	178
§ 4. Химическое равновесие	186
§ 5. Распределения по энергии и скорости	226
§ 6. Электрохимические цепи	232
§ 7. Термодинамические свойства растворов	250
Литература	262
Глава 4. Химическая кинетика	263
§ 1. Закон действующих масс	264
§ 2. Зависимость скорости реакции от температуры	276
§ 3. Сложные реакции	291
§ 4. Катализ	340
§ 5. Фотохимия	366
Литература	392



vk.com/chemzone

Предисловие

Перед вами необычная книга о химии. В ней довольно мало химических формул, зато в изобилии встречаются математические символы, уравнения и графики функций. Здесь можно найти множество физических понятий, например «квант», «фотон», «теплота». И все-таки на первом месте в книге стоит химия. Математические методы и физические теории здесь играют только утилитарную роль: они помогают описывать химические вещества и реакции между ними.

Основная задача книги — показать, что химия неотделима от математики и физики. У химии нет своих собственных законов. Все законы химии, например периодический или закон сохранения массы, имеют физическую природу. Основные теории химии также родом из физики, это — квантовая механика, кинетика и термодинамика (последние две употребляются со словом «химическая»); все они на элементарном уровне рассмотрены в этой книге. И все-таки химия — самостоятельная наука. Главное, что отличает ее от других наук — разнообразие изучаемых объектов: только индивидуальных веществ известно более 20 миллионов, не считая многочисленных смесей. Физика изучает то, что дала природа, а химия — то, что создает сама, то есть новые вещества, которых в природе не существовало.

Современная химия самым тесным образом взаимодействует с другими областями естествознания. Самое интересное в науке сегодня происходит на междисциплинарном уровне, на границах между химией, физикой, математикой и биологией. Об этом наша книга.

Предназначена она для школьников, имеющих склонность к естественным наукам. В основе книги — олимпиадные задачи разного уровня, от областного до международного. Многие задачи приведены с подробными решениями, ко всем расчетным задачам даны ответы. Каждый параграф начинается с теоретического материала, который может быть интересен и сам по себе, а не только в связи с решением задач. Книгу можно использовать для дополнительных занятий по химии, самостоятельной работы, подготовки к химическим олимпиадам. Она имеет яркий физико-математический характер, но рассчитана все-таки на юных химиков — тех, кто будет определять лицо химической науки через пару десятилетий.

Очень хочется, чтобы это были эрудированные и широко мыслящие люди, способные применить в химии все лучшее, что создано дружественными науками. Для этого и написана данная книга.

Глава 1

Элементарная математика в химии

§ 1. Роль математики в химии

Математика — царица наук.

К. Гаусс (XIX век)

Математика — часть физики.

В. И. Арнольд (XXI век)

Приведенные в качестве эпитафии цитаты отражают две полярно противоположные точки зрения на отношения между математикой и естественными науками, принятые, прежде всего, в среде профессиональных математиков. Сторонников первой точки зрения можно назвать «чистыми математиками». Они убеждены, что математика так красива сама по себе, что любые практические приложения ее только портят (Г. Харди). Английский физик и математик Роджер Пенроуз считает, что законы математики — не творение человеческого разума, а неотъемлемая часть природы. Они объективны и существуют сами по себе, независимо от нас. Именно поэтому законы природы, открытые человеком, и выражаются очень простыми и глубокими математическими соотношениями.

Другие, к числу которых принадлежит академик В. И. Арнольд, убеждены, что математика — экспериментальная наука, потому что очень многие математические открытия были сделаны благодаря наблюдениям явлений природы. Они считают и подтверждают это убедительными примерами, что многие математические понятия и теоремы неприменимы к реальной жизни. Например, понятие «бесконечно малой величины» с точки зрения физики лишено смысла, так как известно, что существует предел малости — в очень малых масштабах пространство-время имеет очень сложную, совсем не непрерывную структуру. Реальный практический смысл имеют лишь конечные изменения.

Химия — это тоже экспериментальная наука. Она исследует вещества, их свойства и превращения. Многие свойства веществ выражаются с помощью чисел, которые являются математическими объектами. Для описания химических реакций и определения строения веществ используются физические теории и методы — термодинамика, кинетика, спектроскопия. И если считать, что математика — часть физики, то надо признать, что химия немыслима без математики. Разумеется, это не означает, что все химики должны отлично знать математику: известно много хороших химиков, которые не в ладах с ней. Тем не менее, математика для химиков — это, в первую очередь, полезный инструмент для решения многих химических задач: можно этим инструментом и не владеть, но тот, кто владеет, имеет больше возможностей для познания мира веществ. Именно с этой точки зрения мы и будем в данной книге рассматривать математические приемы и методы.

Приложения математики в химии обширны и разнообразны. Трудно найти какой-либо раздел математики, который совсем не используется в химии. Но мы ограничимся лишь самыми элементарными приложениями, которые доступны учащимся нематематических школ. Они включают некоторые приемы устного счета и оценок, решение алгебраических уравнений, элементы планиметрии и стереометрии, простейшие понятия математического анализа — производную и интеграл, исследование функций и построение графиков, некоторые понятия комбинаторики.

§ 2. Расчеты и оценки

Химические задачи, связанные с использованием расчетов, можно разделить на два класса: те, которые имеют точный ответ, и те, для которых ответ приближенный. К первому классу относятся задачи, связанные с перечислением, например: «Сколько изомеров может иметь вещество состава $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$?» или «Сколько аминокислотных остатков входит в состав молекулы инсулина?». Приближенный ответ имеют все задачи, связанные с измерениями. Это связано с тем, что любые измерения, которые человек проводит в окружаю-

щем мире, имеют конечную точность, в большинстве обычных экспериментов весьма небольшую.

Задач с приближенным ответом в химии большинство. К ним относятся все стехиометрические вычисления, связанные с массой или объемом вещества, термохимические расчеты тепловых эффектов, определение скорости реакции, расчет энергий активации или условий проведения реакции.

Во многих случаях даже приближенный ответ нет необходимости получать с высокой точностью, достаточно иметь лишь некоторое представление о нем. В таких случаях говорят об «оценке». В математике есть понятия «оценка сверху» или «оценка снизу». В химии чаще употребляют выражение «оценка по порядку величины». Это означает, что если ответ представим в стандартном виде

$$a \cdot 10^b,$$

где $1 \leq a < 10$, то достаточно найти целое число b . Кстати, в подобных расчетах совершенно необязательно пользоваться калькулятором, ведь точное значение числа a нас не интересует, поэтому при оценках можно делать довольно грубые приближения (см. табл. 1.1).

Таблица 1.1

Приближенные значения некоторых чисел, которые используются в оценках физико-химических величин

Число	π	e	$\sqrt{2}$	$\ln 2$	$\ln 3$	$\ln 10$	$\lg 2$
Приближенное значение	3,1	2,7	1,4	0,7	1,1	2,3	0,3

Из этой таблицы можно получить много приближенных соотношений, которые выполняются с разумной точностью, например

$$2^{10} \approx e^7 \approx 10^3.$$

Наличие натуральных и десятичного логарифма в таблице объясняется тем, что если в ответе получается очень большое или очень маленькое число, то иногда проще искать его логарифм.

При расчете оценочных значений надо очень хорошо представлять элементарные свойства функции 10^x :

$$\begin{array}{ll} 1) 10^x \cdot 10^y = 10^{x+y}; & 3) (10^a)^b = 10^{ab}; & 5) 10^{-x} = \frac{1}{10^x} \\ 2) \frac{10^x}{10^y} = 10^{x-y}; & 4) 10^0 = 1; & \end{array}$$

и обратной ей функции — десятичного логарифма, $\lg(x)^*$:

$$\begin{array}{lll} 1) \lg(xy) = \lg(x) + \lg(y); & 3) \lg 1 = 0; & 5) \lg(10^x) = x; \\ 2) \lg\left(\frac{x}{y}\right) = \lg(x) - \lg(y); & 4) \lg\left(\frac{1}{x}\right) = -\lg(x); & 6) 10^{\lg(x)} = x. \end{array}$$

Для оценки числа a в представлении $a \cdot 10^b$ используют округление до ближайших круглых чисел. В произведении двух чисел одно из них округляют с увеличением, другое — с уменьшением, например

$$284 \cdot 615 \approx 300 \cdot 600 = 1,8 \cdot 10^5.$$

В дроби оба числа округляют в одну сторону — с увеличением или уменьшением:

$$\begin{aligned} \frac{9\,285}{2,35} &\approx \frac{9\,200}{2,3} = 4\,000 = 4 \cdot 10^3, \\ \frac{4,77}{5\,857} &\approx \frac{5}{6\,000} = \frac{50}{6} \cdot 10^{-4} \approx 8 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Кроме приведенных выше приемов для физико-химических оценок надо представлять себе по порядку величины, *обязательно вместе с размерностью*, основные физические константы — скорость света, число Авогадро, универсальную газовую постоянную, постоянную Планка (для квантовой химии).

Приведем некоторые примеры оценок, полученных в уме, без использования вычислительной техники.

Пример 1. Оцените общее число молекул в классной комнате размером $6 \times 10 \times 4 \text{ м}^3$ при обычных условиях — температуре 25°С и давлении 750 мм рт. ст.

*) В иностранной литературе десятичный логарифм иногда обозначают $\log(x)$.

Решение. Применим уравнение идеального газа, предварительно выразив давление в системе СИ:

$$p = \frac{750}{760} \cdot 101\,300 \sim 10^5 \text{ Па},$$

$$\nu = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \text{ Па} \cdot 240 \text{ м}^3}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}} \approx \frac{10^5 \cdot 240}{8 \cdot 300} = 10^4 \text{ моль},$$

$$N = \nu N_A \approx 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 6 \cdot 10^{27}.$$

Ответ. $6 \cdot 10^{27}$.

Пример 2. Оцените вероятность того, что в 1 мм^3 классной комнаты будет вакуум при условиях, указанных в примере 1.

Решение. Обозначим через p вероятность того, что одна молекула попадет в объем $v = 1 \text{ мм}^3$. Поскольку все объемы в комнате равноценны, эта вероятность равна

$$p = \frac{v}{V} = \frac{(10^{-3})^3}{240} \approx \frac{10^{-9}}{250} = 4 \cdot 10^{-12}.$$

Вероятность того, что одна частица не попадет в этот объем, равна $1 - p$. Общая вероятность W того, что ни одна частица не попадет в объем v , равна

$$W = (1 - p)^N,$$

где $N = 6 \cdot 10^{27}$. Такое число в явном виде невозможно посчитать ни на одном калькуляторе или компьютере. Вместо этого довольно удобно найти натуральный логарифм искомой вероятности:

$$\ln W = N \ln(1 - p)$$

и воспользоваться тем, что p — очень маленькое число, поэтому $\ln(1 - p) \approx -p$:

$$\ln W \approx -Np = -6 \cdot 10^{27} \cdot 4 \cdot 10^{-12} = -2,4 \cdot 10^{16}.$$

Теперь можем найти само число W :

$$W = e^{-2,4 \cdot 10^{16}} \approx 10^{-10^{16}}$$

(мы учли, что $e^{2,4} \approx e^{2,3} \approx 10$). Это невообразимо маленькое число! В нем после запятой идет 10^{16} нулей и лишь затем 1. Поэтому вакуум даже в 1 мм^3 комнаты Э — совершенно невероятное событие.

Ответ. $10^{-10^{16}}$.

Рассмотрим пример, более близкий к реальной химии.

Пример 3. Оцените, во сколько раз увеличится при 25°C скорость реакции в присутствии катализатора, уменьшающего энергию активации на 20 кДж/моль .

Решение. Из уравнения Аррениуса для константы скорости (см. гл. 4, § 2) следует, что при уменьшении энергии активации на ΔE константа скорости увеличивается в

$$e^{\frac{\Delta E}{RT}} \text{ раз.}$$

Оценим это (безразмерное) число:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} = e^{\frac{20\,000}{8,31 \cdot 298}} \approx e^{\frac{20\,000}{8,31 \cdot 300}} \approx e^{\frac{20\,000}{2\,500}} = e^8.$$

Если вспомнить, что $e^7 \approx 1\,000$, то получим следующую оценку:

$$\frac{k_2}{k_1} = e \cdot e^7 \approx 2,7 \cdot 1\,000 \approx 3\,000.$$

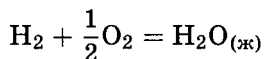
Более точный расчет на калькуляторе дает число $3\,205$.

Ответ. В $3\,000$ раз.

Теперь применим методы оценок к энергетическим проблемам. Сравним энергию ядерных и химических реакций.

Пример 4. Среди всех видов топлива водород H_2 обладает наибольшей удельной теплотой сгорания. Оцените, во сколько раз теплота сгорания 1 г молекулярного водорода меньше энергии, выделяющейся в результате превращения 1 г ядер водорода в ядра гелия. Необходимая информация: 1) теплота образования жидкой воды равна 286 кДж/моль ; 2) дефект массы в ядерной реакции $4\text{H} \rightarrow \text{He} + 2e^+$ составляет $0,0063 \text{ а. е. м.}$ в расчете на одно ядро H .

Решение. Найдем теплоту сгорания водорода. Из 1 моль (2 г) водорода в результате реакции



образуется 1 моль $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ и выделяется 286 кДж . Удельная теплота сгорания H_2 составляет 143 кДж/г .

Оценим энергию ядерной реакции. Из условия следует, что дефект массы в расчете на 1 г ядер H составляет $0,0063 \text{ г}$. Для расчета энергии, соответствующей этой массе, используем формулу Эйнштейна $E = mc^2$. Все величины представим

в системе СИ:

$$E = 0,0063 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = \\ = 6,3 \cdot 10^{-6} \cdot 9 \cdot 10^{16} \approx 60 \cdot 10^{10} = 6 \cdot 10^{11} \text{ Дж} = 6 \cdot 10^8 \text{ кДж}.$$

Эта энергия больше удельной энергии сгорания молекулярного водорода в

$$\frac{6 \cdot 10^8}{143} = \frac{600}{143} \cdot 10^6 \approx \frac{600}{150} \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^6 \text{ раз}.$$

Более точный расчет см. в задаче 11, § 2, гл. 2.

На основе этих расчетов можно предположить, что энергии ядерных и химических реакций отличаются на 6 порядков.

Ответ. В 4 млн раз.

Задачи для самостоятельного решения

1. Оцените (в уме) по порядку величины следующие выражения:

а) $\ln(150\,000)$;

б) $\lg(50\,000)$;

в) 2^{12} ;

г) 2^{2006} ;

д) e^{22} ;

е) $e^{\frac{40\,000}{8,31 \cdot 300}}$;

ж) $0,00234 \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^8)^2$;

з) $\frac{8,314 \cdot 273}{101,3}$;

и) $\left(9 \cdot \frac{2}{58,5}\right) \cdot 8,314 \cdot 298$;

к) $\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{550 \cdot 10^{-9}} \cdot 6 \cdot 10^{23}$.

Сравните вашу оценку с результатом численного расчета.

Ответы. а) 11,9; б) 4,7; в) $4 \cdot 10^3$; г) 10^{602} ; д) $3 \cdot 10^9$; е) $9 \cdot 10^6$; ж) $2 \cdot 10^{11}$; з) 24; и) $7 \cdot 10^2$; к) $7 \cdot 10^6$.

2. Получите, не используя калькулятора, оценки ответов в следующих примерах и задачах:

а) гл. 1, § 4, задачи 4, 5;

б) гл. 2, § 1, задачи 1–4;

в) гл. 2, § 2, пример 4;

г) гл. 2, § 3, примеры 1, 3;

д) гл. 2, § 4, пример 1, задачи 2, 3, 7, 9;

е) гл. 2, § 5, пример 5;

ж) гл. 3, § 2, примеры 1, 2;

з) гл. 3, § 3, пример 1;

и) гл. 3, § 4, пример 5, задачи 15, 18, 22, 27;

к) гл. 3, § 5, пример 1, задачи 1, 2, 4, 5, 7;

л) гл. 3, § 7, задачи 7, 10, 13;

м) гл. 4, § 2, примеры 1, 7, задачи 3, 4;

н) гл. 4, § 3, пример 4, задача 16;

о) гл. 4, § 5, пример 1.

§ 3. Алгебра

Основные алгебраические действия, используемые в химии, — решение уравнений вида $f(x) = 0$, исследование поведения функций, зависящих от нескольких параметров, и построение графиков. Мы рассмотрим свойства трех наиболее часто встречающихся функций.

1. *Экспоненциальная функция e^x* . Это частный случай показательной функции, число $e = 2,718\dots$ представляет собой основание натуральных логарифмов. Эту функцию называют

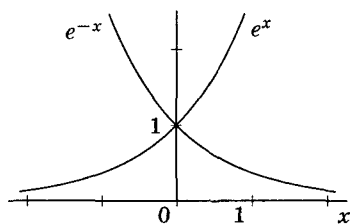


Рис. 1.1. Графики функций e^x и e^{-x}

просто экспонентой и часто обозначают $\text{exp}\{x\}$. Она используется в термодинамике для описания зависимости констант равновесия от температуры, в квантовой механике с ее помощью выражают волновые функции, а в кинетике — зависимость концентраций от времени.

Экспонента — функция монотонная (рис. 1.1), она всегда положительна, никогда не обращается в 0, хотя и бесконечно близко подходит к нему при больших отрицательных значениях аргумента.

Она обладает обычными для показательной функции свойствами:

$$1) e^{x+y} = e^x \cdot e^y; \quad 3) (e^a)^b = e^{ab}; \quad 5) e^{-x} = \frac{1}{e^x};$$

$$2) e^{x-y} = \frac{e^x}{e^y}; \quad 4) e^0 = 1; \quad 6) e^x = 10^{x \lg e} \approx 10^{0,4343x}.$$

Уникальное свойство экспоненты, благодаря которому она так широко используется в теоретической химии, состоит в том, что ее производная равна самой функции:

$$(e^x)' = e^x.$$

Еще одно важное свойство экспоненты — она очень быстро растет (или убывает, в зависимости от знака аргумента). Например, при больших значениях аргумента она всегда больше любой степенной функции. Отношение экспоненты к степенной функции всегда стремится к ∞ :

$$\frac{e^{ax}}{x^n} \rightarrow \infty,$$

а обратная величина — к нулю:

$$x^n e^{-ax} \rightarrow 0$$

при очень больших значениях x , независимо от значений a ($a > 0$) и n .

2. *Натуральный логарифм* $\ln(x)$ — функция, обратная экспоненте. Это означает, что

$$e^{\ln(x)} = \ln(e^x) = x.$$

Так как экспонента всегда больше 0, логарифм определен лишь для положительных значений аргумента. Логарифм — монотонно возрастающая функция, он изменяется от $-\infty$ до $+\infty$. Его график легко получить из графика экспоненциальной функции, если поменять местами оси x и y (рис. 1.2).

Логарифм удобен тем, что это медленная функция: при увеличении аргумента в $e = 2,7183 \dots$ раз сам логарифм изменяется лишь на единицу:

$$\ln(x \cdot e) = \ln(x) + 1$$

Натуральный логарифм заменяет умножение сложением, деление — вычитанием, а возведение в степень — умножением:

$$\ln(xy) = \ln(x) + \ln(y),$$

$$\ln\left(\frac{x}{y}\right) = \ln(x) - \ln(y),$$

$$\ln(x^y) = y \ln(x).$$

Другие свойства логарифма:

$$1) \ln 1 = 0; \quad 3) \ln x = \ln 10 \cdot \lg x = 2,303 \cdot \lg x;$$

$$2) \ln\left(\frac{1}{x}\right) = -\ln x; \quad 4) \text{ производная: } (\ln x)' = \frac{1}{x}.$$

Натуральный логарифм неотделим от экспоненты: он применяется в тех же областях, что и она. Например, уравнение, описывающее зависимость концентрации от времени в реакции первого порядка,

$$c(t) = c_0 e^{-kt},$$

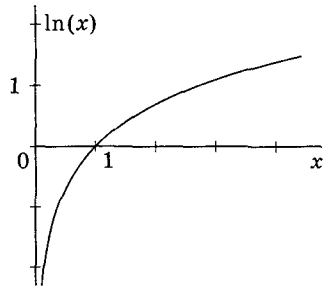


Рис. 1.2. График функции $\ln(x)$

можно представить в логарифмическом виде

$$\ln \frac{c(t)}{c_0} = -kt.$$

3. *Дробно-рациональная функция* вида

$$f(x) = \frac{x}{a+x}, \quad a > 0,$$

применяется реже, чем экспонента или логарифм, но все же в химии довольно известна: она описывает зависимость адсорбции от давления или скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

На примере этой функции рассмотрим способы качественного исследования функций и построения графиков. Изучим свойства дробно-рациональной функции $f(x)$ на полуоси $[0; +\infty)$. Ограничимся случаем $a > 0$. Первым делом найдем граничные значения функции в исследуемом диапазоне:

$$f(0) = 0, \quad f(\infty) = 1.$$

При больших значениях аргумента функция стремится к предельному значению, которое равно 1 и не зависит от параметра a .

Докажем, что $f(x)$ — монотонно возрастающая функция. Для этого не надо находить производную, а достаточно представить $f(x)$ в виде

$$f(x) = \frac{x}{x+a} = 1 - \frac{a}{a+x}$$

и заметить, что дробь, стоящая после знака «-», убывает при увеличении x .

Таким образом, на положительной полуоси $f(x)$ монотонно возрастает от 0 до 1. Такому поведению могут соответствовать два типа графиков — с перегибом (рис. 1.3, а) и без (рис. 1.3, б).

Осталось рассмотреть вопрос о перегибах. Для этого надо найти производную:

$$f'(x) = \left(1 - \frac{a}{a+x}\right)' = \frac{a}{(a+x)^2}.$$

Производная всюду положительна и убывает с ростом x . Это означает отсутствие перегибов — график 1.3, б.

Определим по графику значение параметра a . Найдем $f(a)$:

$$f(a) = \frac{a}{a+a} = \frac{1}{2}.$$

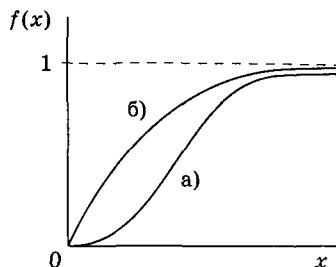


Рис. 1.3. Графики функций, монотонно возрастающих от 0 до 1.
а) График имеет перегиб; б) перегиба нет

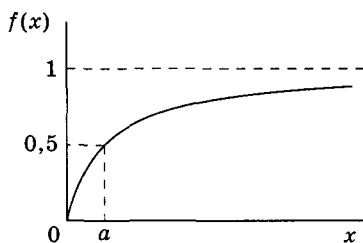


Рис. 1.4. Определение параметра a функции $f(x) = \frac{x}{a+x}$

При $x = a$ функция $f(x)$ принимает значение, равное половине предельного (рис. 1.4).

Мнимые числа. В отдельных областях химии, например в квантовой химии, используются функции мнимого аргумента. *Мнимые (комплексные) числа* имеют вид

$$z = x + iy,$$

где x и y — обычные действительные числа, а i — специальный знак, «мнимая единица», который обладает следующим свойством:

$$i^2 = -1.$$

Фактически мнимое число можно рассматривать как множество из двух чисел, одно из которых выражает действительную часть и обозначается $\operatorname{Re}(z) = x$, а другое — мнимую: $\operatorname{Im}(z) = y$. Действительные числа — это подмножество множества мнимых чисел, в котором мнимая часть равна 0.

Любое действительное число можно изобразить точкой на числовой прямой. Для представления мнимого числа требуется числовая плоскость. Число $z = x + iy$ изображается точкой с координатами (x, y) . Расстояние от этой точки до начала координат называют абсолютным значением или модулем числа z :

$$|z| = \sqrt{x^2 + y^2}.$$

Арифметические действия с комплексными числами выполняют по обычным правилам с учетом определения мнимой единицы, например

$$\begin{aligned}(x_1 + iy_1)(x_2 + iy_2) &= x_1x_2 + i(y_1x_2 + x_1y_2) + y_1y_2i^2 = \\ &= (x_1x_2 - y_1y_2) + i(y_1x_2 + x_1y_2).\end{aligned}$$

Комплексно сопряженным для числа z называют число z^* , которое имеет такую же действительную, но противоположную мнимую часть: $z^* = x - iy$. Произведение мнимого числа на комплексно сопряженное равно квадрату модуля числа:

$$zz^* = (x + iy)(x - iy) = x^2 + y^2 = |z|^2.$$

Это тождество широко применяется в квантовой механике.

При делении комплексных чисел используется умножение числителя и знаменателя на число, сопряженное к знаменателю.

Пример.
$$\frac{1+i}{1-i} = \frac{(1+i)^2}{(1-i)(1+i)} = \frac{1+2i+i^2}{1-(-1)} = i.$$

Среди всех соотношений с участием комплексных чисел одно из самых известных связано с показательной функцией:

$$e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x).$$

Эта формула (ее называют формулой Эйлера) часто используется в химической кинетике при решении дифференциальных уравнений. Если подставить в нее $x = \pi$, получится одно из самых красивых математических соотношений, связывающее два знаменитых числа e и π :

$$e^{\pi i} + 1 = 0.$$

При действиях с мнимыми числами нарушаются многие привычные правила, которые справедливы для действительных чисел. Например, оказывается, что квадратные уравнения всегда имеют два корня, даже если дискриминант отрицателен; в последнем случае эти корни — комплексные числа, сопряженные друг другу^{*)}. Это частный случай основной теоремы алгебры, согласно которой уравнение n -й степени всегда имеет ровно n корней.

Пример 1. Решите уравнение $x^n + 1 = 0$ для любого натурального n .

Решение. Очевидно, что для четных n уравнение не имеет решений среди действительных чисел, поэтому обратимся к мнимым числам. Введем новую действительную переменную φ :

$$x = e^{i\varphi}$$

и подставим это определение в уравнение:

$$e^{in\varphi} + 1 = 0.$$

Используем формулу Эйлера:

$$\cos(n\varphi) + 1 + i \sin(n\varphi) = 0.$$

Для того чтобы это уравнение выполнялось, и действительная, и мнимая части выражения в левой части должны быть равны 0:

$$\begin{cases} \cos(n\varphi) = -1, \\ \sin(n\varphi) = 0. \end{cases}$$

Отсюда

$$n\varphi = \pi(2k + 1), \quad \varphi = \frac{2k + 1}{n}\pi, \quad k \in \mathbb{Z}.$$

Казалось бы, данное уравнение имеет бесконечно много корней. Но разные значения φ могут соответствовать одним и тем же значениям x , так как синус и косинус — периодические функции. Имеется ровно n различных корней, соответствующих $k = 0, 1, \dots, n - 1$:

$$x_k = e^{i \frac{2k+1}{n}\pi}, \quad k = 0, 1, \dots, n - 1.$$

^{*)} Это справедливо, если коэффициенты уравнения — действительные числа.

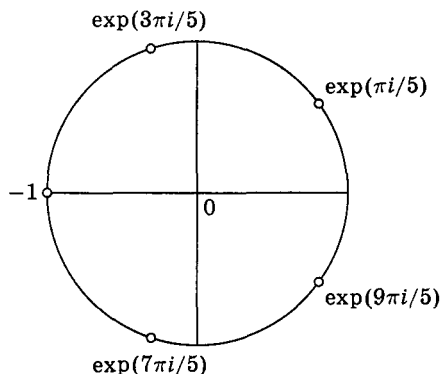


Рис. 1.5. Геометрическое представление корней уравнения $x^5 + 1 = 0$

При нечетных n среди этих корней есть ровно один действительный: $x = -1$; при четных n действительных корней нет.

Если вспомнить геометрическое представление мнимых чисел, то корни данного уравнения окажутся равномерно распределенными по окружности единичного радиуса (рис. 1.5). \square

Ответ. $x_k = e^{i\frac{2k+1}{n}\pi}$, $k = 0, 1, \dots, n-1$.

Для представления комплексных чисел часто используют показательную форму:

$$z = \rho e^{i\varphi},$$

где ρ — абсолютное значение комплексного числа: $\rho = |z|$ (иногда эту величину называют амплитудой), $0 \leq \varphi < 2\pi$. Угловую координату φ в физике и химии принято называть фазой. Для нахождения фазы и представления комплексного числа в показательной форме используют формулу Эйлера.

Пример 2. Представьте комплексное число $z = \sqrt{3} + i$ в показательной форме.

Решение. Сначала найдем амплитуду:

$$\rho = |z| = \sqrt{(\sqrt{3})^2 + 1^2} = 2.$$

Теперь определим фазу:

$$e^{i\varphi} = \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{2}i = \cos \varphi + i \sin \varphi.$$

Решением системы

$$\begin{cases} \cos \varphi = \frac{\sqrt{3}}{2}, \\ \sin \varphi = \frac{1}{2} \end{cases}$$

в полуинтервале $[0, 2\pi)$ служит $\varphi = \frac{\pi}{6}$. Таким образом,

$$\sqrt{3} + i = 2e^{\frac{i\pi}{6}}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Исследуйте следующие функции на монотонность и постройте их графики (везде параметр a положителен):

а) $f(x) = \exp\{-ax^2\}$, $-\infty < x < +\infty$;

б) $f(x) = x \exp\{-ax^2\}$, $-\infty < x < +\infty$;

в) $f(v) = v^2 \exp\{-av^2\}$, $-\infty < v < +\infty$;

г) $f(r) = r^n e^{-ar}$, $0 \leq r < +\infty$, $n \in \mathbb{N}$;

д) $f(T) = \exp\left\{-\frac{a}{T}\right\}$, $0 < T < +\infty$;

е) $f(x) = \sin \frac{\pi nx}{a}$, $0 \leq x \leq a$, $n \in \mathbb{N}$;

ж) $f(t) = e^{-t} - e^{-2t}$, $0 \leq t < +\infty$;

з) $f(t) = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{a}}$, $0 \leq t < +\infty$;

и) $f(t) = a(1 - e^{-ht})$, $0 \leq t < +\infty$;

к) $f(t) = 1 + ae^{-kt}$, $0 \leq t < +\infty$;

л) $f(x) = \frac{2x}{3+5x}$, $0 \leq x < +\infty$;

м) $f(x) = \frac{1-x}{1+x}$, $0 \leq x < +\infty$;

н) $f(n) = -\frac{a}{n^2}$, $1 \leq n < +\infty$;

о) $f(x) = (1-x) \ln(1-x) + x \ln x$, $0 < x < 1$;

п) $f(r) = r^2 \left(2 - \frac{r}{a}\right)^2 e^{-\frac{r}{a}}$, $0 \leq r < +\infty$;

р) $f(r) = (1 - e^{-ar})^2$;

с) $f(T) = \frac{1}{1 + 3e^{-\frac{a}{T}}}$, $0 < T < +\infty$;

т) $f(\theta) = 15,3 \sin^2 \theta + 0,8 \cos^2 \frac{\theta}{2}$, $0 \leq \theta \leq \pi$.

2. Найдите значения чисел: $e^{2\pi i}$, $e^{\frac{\pi i}{2}}$.

3. Решите в комплексных числах уравнения:

а) $x^2 = -9$; б) $x^2 + x + 1 = 0$.

4. Докажите тождества:

а) $|e^{i\varphi}| = 1$; б) $e^{i(\varphi+2\pi)} = e^{i\varphi}$.

5. Решите уравнение $x^n = 1$ для любых натуральных n .

6. Представьте в показательной форме следующие числа:

а) $z = 1 + i$; б) $z = 6i$.

§ 4. Геометрия

Геометрические идеи используются в химии при анализе расположения атомов в молекулах или отдельных частиц (молекул, атомов и ионов) в более крупных агрегатах — кристаллах, кластерах, мицеллах, наночастицах. Как правило, в подобных задачах требуется умение решать плоские фигуры — треугольники и многоугольники — и знание выражений для объемов различных тел — шаров, кубов, цилиндров, представляющих модели химических частиц.

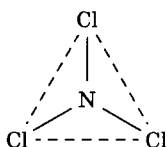
Мы не будем перечислять все геометрические формулы, используемые в химии, а рассмотрим несколько конкретных примеров.

Пример 1. Для определения структуры молекул в газовой фазе используют метод электронографии, который позволяет найти межъядерные расстояния в молекуле по интенсивности упругого рассеяния электронов. По данным одного из экспериментов межъядерные расстояния в молекуле NCl_3 оказались равны:

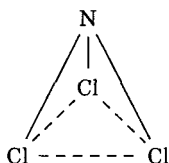
$$r(\text{N}-\text{Cl}) = 0,176 \text{ нм}, \quad r(\text{Cl}-\text{Cl}) = 0,283 \text{ нм}.$$

Установите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Какой тип гибридизации центрального атома позволяет описать данное строение молекулы?

Решение. Все три связи $\text{N}-\text{Cl}$ в молекуле NCl_3 одинаковы. Молекула может иметь форму правильного треугольника, если атом азота находится в плоскости, образованной тремя атомами хлора:

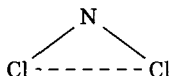


Если атом азота лежит вне этой плоскости, то молекула имеет форму треугольной пирамиды:



В первом случае угол между связями равен $\angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl} = 120^\circ$, во втором случае $\angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl} \neq 120^\circ$.

Для нахождения этого угла рассмотрим равнобедренный треугольник $\triangle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl}$.



По теореме косинусов

$$r(\text{Cl}-\text{Cl})^2 = r(\text{N}-\text{Cl})^2 + r(\text{N}-\text{Cl})^2 - 2r(\text{N}-\text{Cl})^2 \cos \angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl},$$

откуда получаем

$$\cos \angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl} = 1 - \frac{0,283^2}{2 \cdot 0,176^2} = -0,293, \quad \angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl} = 107^\circ.$$

Это означает, что молекула представляет собой треугольную пирамиду. Центральный атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации.

Отв е т. Треугольная пирамида; sp^3 -гибридизация.

Пример 2 (МХО^{*)}, 2005, Тайвань). Наночастицы золота. Наночастицы золота — очень перспективный объект для исследований. Во-первых, их свойства сильно отличаются от свойств объемных образцов металла: так, если обычное золото является диамагнетиком, т. е. совсем не проявляет магнитных свойств, то наночастицы золота ведут себя как ферромагнитные частицы. Во-вторых, оказалось, что наночастицы золота можно использовать для диагностики рака, так как они во много раз легче связываются с больными клетками, чем со

^{*)} Международная химическая олимпиада.

здоровыми. Связанные наночастицы хорошо рассеивают и отражают свет, поэтому место локализации опухолевых клеток легко увидеть с помощью обычного микроскопа.

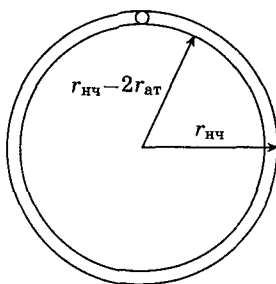
1. Оцените число атомов в наночастице золота диаметром 3 нм. Радиус атома Au составляет 0,144 нм. Свободным объемом между атомами можно пренебречь.

2. Оцените, какая доля (в %) атомов золота находится на поверхности наночастицы Au.

Решение. 1. Предлагается дать оценку числа атомов по порядку величины. Общее число атомов равно отношению объема наночастицы к объему атома. По условию предполагается, что обе частицы имеют форму шара:

$$N = \frac{V_{\text{нч}}}{V_{\text{ат}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_{\text{нч}}^3}{\frac{4}{3}\pi r_{\text{ат}}^3} = \left(\frac{r_{\text{нч}}}{r_{\text{ат}}}\right)^3 = \left(\frac{1,5}{0,144}\right)^3 \sim 10^3.$$

2. Для оценки доли атомов в поверхностном слое найдем объем поверхностного слоя $V_{\text{пов}}$ и разделим его на объем наночастицы $V_{\text{нч}}$:



$$\begin{aligned} \frac{V_{\text{пов}}}{V_{\text{нч}}} &= \frac{\frac{4}{3}\pi r_{\text{нч}}^3 - \frac{4}{3}\pi (r_{\text{нч}} - 2r_{\text{ат}})^3}{\frac{4}{3}\pi r_{\text{нч}}^3} = \\ &= \frac{r_{\text{нч}}^3 - (r_{\text{нч}} - 2r_{\text{ат}})^3}{r_{\text{нч}}^3} = \frac{1,5^3 - (1,5 - 2 \cdot 0,144)^3}{1,5^3} = 0,47 = 47\%. \end{aligned}$$

Отвeты. 1. 10^3 . 2. 47%.

Пример 3. В гетерогенных катализаторах реакция происходит на поверхности частиц. Пусть частица состоит из атомов

металла радиусом r . Определите долю атомов на поверхности катализатора, если его частицы имеют форму:

а) шара радиуса R , б) куба со стороной L .

В каком случае — шара или куба — доля атомов на поверхности больше, если куб и шар имеют одинаковый объем?

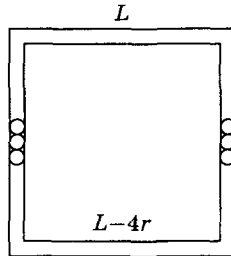
Решение. а) Используем модель, рассмотренную в примере 2. Доля частиц на поверхности равна отношению объемов поверхностного слоя и частицы катализатора:

$$\chi = \frac{V_{\text{пов}}}{V_{\text{кат}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi(R-2r)^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = 1 - \left(1 - \frac{2r}{R}\right)^3 \approx \frac{6r}{R},$$

при условии что

$$r \ll R.$$

б) Объем поверхностного слоя в кубической частице равен разности объемов внешнего куба и внутреннего куба со стороной $L - 4r$:



$$\chi = \frac{V_{\text{пов}}}{V_{\text{кат}}} = \frac{L^3 - (L-4r)^3}{L^3} = 1 - \left(1 - \frac{4r}{L}\right)^3 \approx \frac{12r}{L},$$

при условии что $r \ll L$.

Если шар и куб имеют одинаковый объем, то

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = L^3, \quad R\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{\frac{1}{3}} = L.$$

Отношение долей атомов на поверхности для шара и куба составляет

$$\frac{\chi_{\text{шар}}}{\chi_{\text{куб}}} = \frac{\frac{6r}{R}}{\frac{12r}{L}} = \frac{L}{2R} = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{\frac{1}{3}}}{2} = 0,81 < 1.$$

У куба при равном объеме с шаром доля атомов на поверхности больше. Разумеется, этот результат справедлив только в предположении, что свободным объемом между атомами металла можно пренебречь.

Ответы. а) $\frac{6r}{R}$; б) $\frac{12r}{L}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. По данным электронографического эксперимента межъядерные расстояния в молекуле VI_3 равны:

$$r(\text{V}-\text{I}) = 0,210 \text{ нм}, \quad r(\text{I}-\text{I}) = 0,364 \text{ нм}.$$

Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Установите тип гибридизации центрального атома.

Ответ. Правильный треугольник; sp^2 .

2. Гетерогенными катализаторами реакции синтеза аммиака служат железо и рутений. Катализатор ускоряет реакцию диссоциации азота.

1. Определите долю атомов на поверхности рутениевого катализатора, если он состоит из шариков радиусом $R = 10^{-6}$ м. Ионный радиус рутения $r = 0,72 \text{ \AA}$.

2. Определите долю атомов на поверхности железного катализатора, если он состоит из кубиков со стороной $L = 10^{-5}$ м. Ионный радиус железа $r = 0,53 \text{ \AA}$.

Ответы. 1. $4,3 \cdot 10^{-4}$. 2. $6,4 \cdot 10^{-5}$.

3 (МХО, 2006, Корея). При гетерогенном катализе реакция происходит на поверхности катализатора и ее скорость зависит от площади поверхности. Рассчитайте число молей азота, адсорбированного 1 кг высокодисперсного железа, считая его состоящим из кубиков с ребром 1 мкм, способных адсорбировать всей поверхностью. Плотность железа $7,86 \text{ г/см}^3$, а площадь, занимаемая молекулой азота, — $0,16 \text{ нм}^2$.

Ответ. $7,92 \cdot 10^{-3}$ моль.

4 (МХО, 2002, Голландия). Миоглобин (Mb) — белок, который участвует в хранении кислорода. Молекула Mb имеет размеры $4,5 \times 3,5 \times 2,5 \text{ нм}$ (считается, что Mb вписывается в параллелепипед с такими размерами). Поскольку молекула

имеет форму, близкую к эллиптической, она занимает примерно половину объема параллелепипеда. Плотность белков равна примерно $1400 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Оцените молярную массу Mb.

О т в е т. $M = 16,6 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

5 (МХО, 2006, тренировочные сборы). Гемоглобин (Hgb) локализуется в эритроцитах. В крови человека содержится 160 г Hgb на 1 л крови. На 1 мл крови приходится $5,0 \cdot 10^9$ эритроцитов. Хотя эритроциты имеют форму двояковогнутого диска, в расчетах будем рассматривать их как цилиндры высотой 1,8 мкм и диаметром 8,0 мкм.

1. Рассчитайте, какая масса Hgb содержится в одном эритроците.

2. Сколько молекул гемоглобина содержится в одном эритроците? (Молекулярная масса Hgb равна 64 500 Да.)

3. Каков объем одного эритроцита?

4. Если считать, что Hgb — сферический белок диаметром 6,7 нм, какую долю объема эритроцита занимают все молекулы Hgb?

5. Отношение общего объема Hgb к общему объему эритроцитов не дает точного представления об упаковке Hgb в эритроцитах. Более точную оценку можно сделать исходя из предположения, что Hgb в эритроците упакован в виде кубической решетки (ребро куба 6,7 нм). Рассчитайте общий объем решетки, занятой молекулами Hgb в одном эритроците, и объемную долю Hgb в эритроците.

О т в е т ы.

1. $m(\text{Hgb}) = 3,2 \cdot 10^{-11} \text{ г}$.

4. $\chi(\text{Hgb}) = 0,52$.

2. $N(\text{Hgb}) = 3,0 \cdot 10^8$.

5. $V(\text{Hgb}) = 9,02 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3$,

3. $V(\text{эр.}) = 90,5 \text{ мкм}^3 =$
 $= 9,05 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3$.

$\chi(\text{Hgb}) = 0,997$.

6 (МХО, 2004, Германия). Микроэмульсии.

Сферические полимерные частицы размером от 10 до 200 нм можно синтезировать методом микроэмульсионной полимеризации. Микроэмульсия состоит из диспергированных в воде маленьких капелек масла, поверхность которых покрыта слоем ПАВ. В качестве масла можно использовать мономер. Процесс полимеризации мономера, происходящий в фазе масла, приводит к образованию маленьких частиц полимера

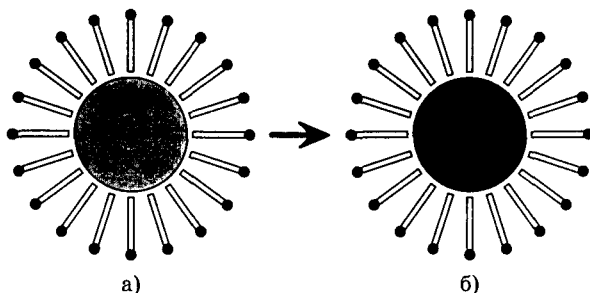


Рис. 1.6. а) капля микроэмульсии с жидким мономером внутри; б) микроэмульсия после полимеризации: частица полимера, покрытая ПАВ

внутри капелек. Размер капелек определяется соотношением ПАВ/масло.

Малые сферические частицы полистирола можно синтезировать, используя смесь стирола (винилбензола) и *n*-дивинилбензола (массовое отношение 10 : 1) в качестве мономера и цетилтриметиламмонийбромид в качестве ПАВ. Для того чтобы радикальная полимеризация происходила внутри капелек, используют гидрофобный инициатор. Плотности мономера, полимера и ПАВ равны $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, длина ПАВ $b = 2 \text{ нм}$. Считаем, что ПАВ представляет собой плотный слой на поверхности масла, причем углеводородные хвосты не проникают в фазу масла.

1. Рассчитайте, какое массовое отношение ПАВ/мономер необходимо для получения частиц полимера с размерами $d = 20 \text{ нм}$, $d = 40 \text{ нм}$ и $d = 120 \text{ нм}$ (d — диаметр частицы без ПАВ).

2. Рассчитайте общую плотность поверхности 1 г частиц полистирола (после удаления ПАВ) для трех образцов.

Ответы. 1. ПАВ/мономер = 0,73; 0,33; 0,10.

2. $300 \text{ м}^2/\text{г}$; $150 \text{ м}^2/\text{г}$; $50 \text{ м}^2/\text{г}$.

§ 5. Элементы математического анализа

Название «математический анализ» происходит от старого названия «анализ бесконечно малых», которое подразумевало

исследование функций с помощью бесконечно малых приращений. Главные объекты исследования в анализе — функции. Функции описывают очень многие химические явления, поэтому математический анализ — один из главных инструментов химиков, использующих математику в своей работе.

Основные понятия математического анализа — предел, непрерывность, производная и интеграл. Мы рассмотрим только два последних понятия, так как именно они наиболее широко используются в физической химии.

Производная. Производная — величина, которая характеризует скорость изменения функции. Если при изменении аргумента на Δx функция изменяется на $\Delta f = f(x + \Delta x) - f(x)$, то средняя скорость изменения функции на отрезке $[x, x + \Delta x]$ составит $\frac{\Delta f}{\Delta x}$. Там, где функция меняется быстро, эта скорость велика, где медленно — мала (рис. 1.7).

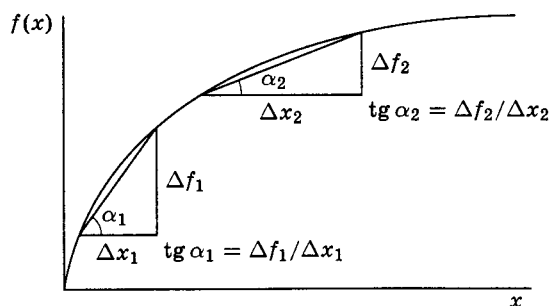


Рис. 1.7. Средняя скорость изменения функции на разных отрезках

Если на графике функции соединить прямой линией две точки, соответствующие концам исследуемого отрезка $[x, x + \Delta x]$, и построить на ее основе прямоугольный треугольник, то катетами будут приращение функции Δf и приращение аргумента Δx , а скорость изменения функции будет равна тангенсу угла при катете Δx .

При уменьшении длины отрезка Δx отношение $\frac{\Delta f}{\Delta x}$ изменяется и в пределе при $\Delta x \rightarrow 0$ стремится к некоторому значению, которое называют производной функции $f(x)$ в точке x

и обозначают штрихом:

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

Производную в физике и химии часто записывают по-другому: если конечные изменения обозначают буквой Δ , то бесконечно малые — буквой d :

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

Далее мы будем параллельно использовать эти два обозначения. Операцию взятия производной называют дифференцированием функции.

Производной можно придать геометрический смысл:

$$f'(x) = \operatorname{tg} \alpha,$$

где α — угол наклона касательной к графику функции $f(x)$ в точке x к оси абсцисс.

Производная любой функции — это тоже функция: она может быть положительной, отрицательной или равной 0. Знание производной помогает исследовать поведение функций. Основную роль здесь играет знак производной (табл. 1.2).

Таблица 1.2

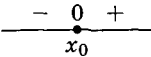
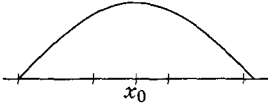
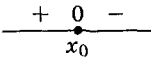
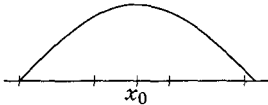
Исследование функций с помощью знака производной

Знак $f'(x_0)$	Поведение функции в точке x_0
+	возрастает
-	убывает
0	имеет максимум, минимум или точку перегиба

Приращение аргумента dx всегда считают положительным, поэтому если $f'(x_0) < 0$, т. е. производная имеет отрицательный знак, то $df < 0$ и функция в окрестности точки x_0 убывает. Аналогично если производная положительна, то функция в окрестности данной точки возрастает. Нулевому значению производной соответствуют максимум, минимум или точка перегиба функции. Для того чтобы понять, какой из этих

Таблица 1.3

Свойства функции при нулевом значении производной $f'(x_0) = 0$

Поведение производной вблизи нулевого значения	Свойства функции в точке x_0	Пример
$\begin{array}{c} - & 0 & + \\ \hline & \bullet & \\ & x_0 & \end{array}$	точка минимума	 $f(x) = x^2, x_0 = 0$
$\begin{array}{c} + & 0 & - \\ \hline & \bullet & \\ & x_0 & \end{array}$	точка максимума	 $f(x) = \sin x, x_0 = \pi/2$
$\begin{array}{c} + & 0 & + \\ \hline & \bullet & \\ & x_0 & \end{array}$ <p style="text-align: center;">или</p> $\begin{array}{c} - & 0 & - \\ \hline & \bullet & \\ & x_0 & \end{array}$	точка перегиба	 $f(x) = x^3, x_0 = 0$ <p style="text-align: center;">или</p>  $f(x) = -x^3, x_0 = 0$

случаев имеет место, надо исследовать знак производной слева и справа от данной точки (табл. 1.3).

1. В случае минимума функция сначала убывает, затем возрастает, т. е. производная меняет знак с отрицательного на положительный.

2. Вблизи точки максимума функция, наоборот, сначала возрастает, а потом убывает. Производная меняет знак с положительного на отрицательный.

3. При переходе через точку перегиба производная не меняет знак — она остается положительной или отрицательной, т. е. нулевое значение производной — это ее минимум или максимум.

Из определения производной следует, что у постоянной функции производная везде равна 0:

$$\frac{d}{dx} \text{const} = 0, \quad (\text{const})' = 0.$$

Напомним производные некоторых других элементарных функций:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} x^n &= nx^{n-1}, & (x^n)' &= nx^{n-1}; \\ \frac{d}{dx} e^x &= e^x, & (e^x)' &= e^x; \\ \frac{d}{dx} \ln x &= \frac{1}{x}, & (\ln x)' &= \frac{1}{x}; \\ \frac{d}{dx} \sin x &= \cos x, & (\sin x)' &= \cos x; \\ \frac{d}{dx} \cos x &= -\sin x, & (\cos x)' &= -\sin x. \end{aligned}$$

Для расчета производных более сложных функций используют следующие правила.

1. Производная суммы равна сумме производных:

$$\frac{d}{dx} [f(x) + g(x)] = \frac{d}{dx} f(x) + \frac{d}{dx} g(x), \quad [f(x) + g(x)]' = f'(x) + g'(x).$$

2. При умножении функции на некоторое число производную также умножают на это число (постоянную величину можно вынести за знак производной):

$$\frac{d}{dx} [af(x)] = a \frac{d}{dx} f(x), \quad [af(x)]' = af'(x).$$

3. Производную произведения находят следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} [f(x) \cdot g(x)] &= f(x) \frac{d}{dx} g(x) + g(x) \frac{d}{dx} f(x), \\ [f(x) \cdot g(x)]' &= f(x)g'(x) + f'(x)g(x). \end{aligned}$$

4. Для расчета производной сложной функции сначала дифференцируют саму функцию, а затем — аргумент:

$$\frac{d}{dx}[f(y(x))] = \frac{d}{dy}f(y) \cdot \frac{d}{dx}y(x), \quad [f(y(x))]' = f'(y) \cdot y'(x).$$

В качестве примера найдем производную отношения двух функций: $\frac{f(x)}{g(x)}$. Это отношение можно представить как произведение функций $f(x)$ и $\frac{1}{g(x)}$. Используем правило 3:

$$\frac{d}{dx} \left[f(x) \cdot \frac{1}{g(x)} \right] = f(x) \frac{d}{dx} \left[\frac{1}{g(x)} \right] + \frac{1}{g(x)} \frac{d}{dx} f(x),$$

$$\left[f(x) \cdot \frac{1}{g(x)} \right]' = f(x) \left[\frac{1}{g(x)} \right]' + \frac{f'(x)}{g(x)}.$$

Найдем производную функции $\frac{1}{g(x)}$. Это — сложная функция $\frac{1}{g}(x)$.

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{1}{g(x)} \right] = \frac{d}{dg} \left[\frac{1}{g} \right] \cdot \frac{d}{dx} g(x) = -\frac{\frac{d}{dx} g(x)}{[g(x)]^2},$$

$$\left[\frac{1}{g(x)} \right]' = \left[\frac{1}{g} \right]' \cdot g'(x) = -\frac{g'(x)}{[g(x)]^2}.$$

Подставляя эту производную в полученное ранее выражение, находим производную частного:

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{f(x)}{g(x)} \right] = \frac{g(x) \frac{d}{dx} f(x) - f(x) \frac{d}{dx} g(x)}{[g(x)]^2},$$

$$\left[\frac{f(x)}{g(x)} \right]' = \frac{f'(x)g(x) - f(x)g'(x)}{[g(x)]^2}.$$

Производные очень широко используются в прикладных химических расчетах. Производная концентрации по времени — это скорость реакции, главное понятие химической кинетики. Основа математического аппарата химической термодинамики — производные функций нескольких переменных. Наконец, основное уравнение квантовой механики — уравнение Шрёдингера — содержит производные волновой функции по координатам.

Интеграл. С производной тесно связано понятие интеграла. Мы не будем рассматривать строгое определение, а только объясним, что это такое и как его можно рассчитать. В химии интегрирование используется, в первую очередь, для решения дифференциальных уравнений кинетики и термодинамики. Задача ставится таким образом: пусть известна производная некоторой функции, надо найти саму функцию. Решением этой задачи и служит интеграл.

Для расчета интеграла от функции $f(x)$ надо найти такую функцию $F(x)$ (ее называют первообразной), производная от которой равна $f(x)$: $F'(x) = f(x)$. Первообразная определена с точностью до постоянной величины, так как прибавление любого числа к функции не меняет ее производной:

$$\frac{d}{dx}[F(x) + C] = \frac{d}{dx}F(x) = f(x), \quad [F(x) + C]' = F'(x) = f(x).$$

Неопределенный интеграл от функции $f(x)$ по переменной x — это множество всех первообразных:

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

где C — постоянная интегрирования (любое число). Неопределенным он называется потому, что постоянная C может быть произвольной. Постоянную можно исключить, если известны какие-то дополнительные условия, например если интеграл рассчитывается в двух точках (определенный интеграл).

Как следует из определения интеграла, интегрирование и дифференцирование — взаимно обратные операции: интеграл от производной функции равен самой функции (с точностью до постоянной):

$$\int \frac{dg(x)}{dx} dx = g(x) + C, \quad \int g'(x) dx = g(x) + C,$$

а производная неопределенного интеграла от функции также равна самой этой функции:

$$\frac{d}{dx} \left[\int f(x) dx \right] = f(x), \quad \left[\int f(x) dx \right]' = f(x).$$

Так же как и дифференцирование, интегрирование — линейная операция:

$$\int [af(x) + bg(x)] dx = a \int f(x) dx + b \int g(x) dx,$$

где a и b — константы.

Перечислим некоторые простейшие неопределенные интегралы:

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad (n \neq -1);$$

$$\int \frac{dx}{x+a} dx = \ln|x+a| + C;$$

$$\int e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a} + C;$$

$$\int \sin(ax) dx = -\frac{\cos(ax)}{a} + C;$$

$$\int \cos(ax) dx = \frac{\sin(ax)}{a} + C;$$

$$\int \ln(x) dx = x \ln x - x + C$$

(легко проверить, что производная правой части дает подынтегральное выражение).

Определенным интегралом от функции $f(x)$ с пределами a и b называют разность значений первообразной функции в этих точках:

$$\int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a).$$

В отличие от неопределенного интеграла, определенный интеграл — это не функция, а число (которое, правда, зависит от пределов интегрирования). В роли пределов может фигурировать бесконечность: $\pm\infty$.

Определенный интеграл имеет простой геометрический смысл: он равен площади криволинейной трапеции, ограниченной осью x , кривой $f(x)$ ($f(x) \geq 0$) и прямыми $x = a$ и $x = b$

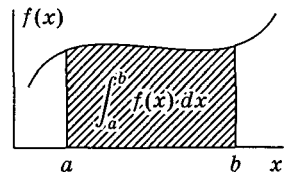


Рис. 1.8. Определенный интеграл равен площади под кривой

(рис. 1.8). Проще говоря, он равен площади под кривой $f(x)$ на отрезке $[a, b]$.

Свойства определенного интеграла

1. При перестановке пределов интегрирования интеграл меняет знак:

$$\int_a^b f(x) dx = - \int_b^a f(x) dx.$$

2. Расчет определенного интеграла — линейная операция: интеграл от суммы равен сумме интегралов, а постоянный множитель можно выносить за знак интеграла:

$$\int_a^b [cf(x) + dg(x)] dx = c \int_a^b f(x) dx + d \int_a^b g(x) dx \quad (c, d = \text{const}).$$

3. Область интегрирования можно разбивать на несколько частей:

$$\int_a^b f(x) dx = \int_a^c f(x) dx + \int_c^b f(x) dx.$$

Перечислим некоторые наиболее распространенные в химии определенные интегралы (везде $a > 0$):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}; \quad \int_0^{\infty} e^{-ax} dx = \frac{1}{a};$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n \geq 0).$$

Кроме решения кинетических уравнений, операцию интегрирования в химии используют для расчета изменений термодинамических функций, например теплового эффекта при нагревании, и расчета средних значений физических величин в квантовой химии.

Задачи для самостоятельного решения

1. Найдите производные следующих функций:

а) $f(x) = x^3(2x + 1)$;

з) $f(x) = xe^{-x}$;

б) $f(x) = \frac{1+x}{1-x}$;

и) $f(x) = e^{-x^2}$;

в) $f(x) = x \sin x$;

к) $f(T) = a - \frac{b}{T}$

г) $f(x) = x \ln x$;

(a, b — константы);

д) $f(x) = e^{ikx}$ ($i = \sqrt{-1}$);

л) $f(T) = \ln(1 + e^{-\frac{1}{T}})$.

е) $f(x) = 2^x$;

ж) $f(x) = \sin(kx)$;

2. Найдите производные функций, приведенных в задаче 1, § 3, и, используя их, определите точки максимумов и минимумов.

3. Найдите неопределенные интегралы (a, b — константы):

а) $\int 2f'(x) dx$;

г) $\int \frac{a}{T} dT$;

б) $\int f(x)f'(x) dx$;

д) $\int \frac{a}{T^2} dT$.

в) $\int (a + bT) dT$;

4. Найдите определенные интегралы:

а) $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$;

г) $\int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$

б) $\int_0^1 \sin^2(\pi nx) dx$, $n \in \mathbb{N}$;

(a, b, c — константы);

в) $\int_0^{\infty} r^2 e^{-ar} dr$ ($a > 0$);

д) $\int_{T_1}^{T_2} \frac{a}{T^2} dT$.

§ 6. Элементы комбинаторики

Комбинаторика, точнее комбинаторный анализ, — это раздел математики, в котором рассматриваются задачи, связанные с выбором элементов множества по некоторым правилам. В химии комбинаторика используется для оценки вероятности той или иной конфигурации частиц, подсчета числа изомеров, определения числа микросостояний по формуле Больцмана. Мы рассмотрим только элементарные понятия этого раздела математики — перестановки, сочетания, размещения. Для этого нам надо познакомиться с факториалом и биномиальными коэффициентами.

Факториал. Факториалом числа n называют произведение всех натуральных чисел от 1 до n

$$n! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n.$$

По определению считают, что $0! = 1$. Это следует также из свойства

$$n! = \frac{(n+1)!}{n+1}.$$

Для оценки факториалов очень больших чисел используют приближенную формулу (формулу Стирлинга)

$$\ln n! \approx n \ln n - n.$$

Точность этой формулы увеличивается с ростом n .

Биномиальные коэффициенты. Биномиальными коэффициентами называют коэффициенты перед степенями x в разложении бинома Ньютона $(1+x)^n$. Коэффициент C_n^k определяют следующим образом:

$$(1+x)^n = 1 + C_n^1 x + \dots + C_n^{n-1} x^{n-1} + x^n.$$

Иногда применяют и другое обозначение:

$$C_n^k \equiv \binom{n}{k}.$$

Общее выражение для биномиальных коэффициентов легко находится по индукции:

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}.$$

Для них справедливы следующие тождества:

$$C_n^0 = C_n^n = 1,$$

$$C_n^k = C_n^{n-k},$$

$$C_{n-1}^{k-1} + C_{n-1}^k = C_n^k.$$

Биномиальные коэффициенты, расположенные построчно и выровненные по центру, составляют треугольник Паскаля:

		1				
			1	1		
		1	2	1		
	1	3	3	1		
	1	4	6	4	1	
1	5	10	10	5	1	

Каждое число в треугольнике равно сумме двух соседних к нему чисел, расположенных в предыдущей строке. Кроме этого, в нем скрыто много красивых математических тождеств. Например, сумма всех членов $(n+1)$ -го горизонтального ряда равна 2^n :

$$\sum_{k=0}^n C_n^k = 2^n$$

(докажите!).

Перестановки. Рассмотрим такую задачу. Имеются три стула. Сколькими способами можно рассадить на них трех человек?

Обозначим людей буквами A, B, C , а число способов — P_3 . Каждое расположение людей на стуле называется перестановкой. Всего для трех человек возможно шесть перестановок:

ABC; ACB; BAC; BCA; CAB; CBA.

Таким образом, $P_3 = 6$. В общем случае число перестановок в множестве из n элементов равно $n!$:

$$P_n = n!.$$

Сочетания. Сочетанием из n элементов по k ($n \geq k$) называется группа, состоящая из k элементов, взятых в любом порядке. Например, из трех элементов A, B, C можно составить следующие сочетания по два:

AB; AC; BC.

всего — 3 сочетания. Обратите внимание на то, что порядок расположения элементов здесь роли не играет: сочетание AB — это то же самое, что BA. Кроме того, каждый элемент входит в сочетание не больше одного раза, т. е. AA — это не сочетание.

Можно доказать, например по индукции, что число сочетаний из n по k равно биномиальному коэффициенту C_n^k .

Пример 1. Сколько существует различных галогенопроизводных метана вида CH_2XY , где X и Y — атомы галогенов?

Решение. Порядок расположения галогенов в этом случае роли не играет, так как у молекул этого вида нет изомеров. Число различных веществ дается сочетанием из 4-х галогенов*)

*) Радиоактивный астат мы здесь не рассматриваем.

по 2 положения в молекуле, т. е.:

$$C_4^2 = \frac{4!}{2!2!} = 6.$$

О т в е т. 6 веществ.

Размещения. Если в задаче о сочетаниях из n элементов по k фиксировать положение каждого элемента в группе, то получатся размещения. Размещение из n по k — это группа из k элементов, расположенных в определенном порядке. Например, из трех элементов можно составить 6 размещений по два:

АВ; ВА; АС; СА; ВС; СВ.

Число размещений из n по k обозначают символом A_n^k . Нетрудно доказать, что

$$A_n^k = n(n-1) \dots (n-k+1) = \frac{n!}{(n-k)!}.$$

Заметим, что число размещений из n по k ровно в $k!$ раз больше числа сочетаний:

$$A_n^k = k!C_n^k.$$

В самом деле, для каждого фиксированного сочетания из k элементов возможно ровно $k!$ перестановок, каждая из которых дает новое размещение.

Пример 2. Сколько трипептидов, содержащих три различных аминокислотных остатка, можно составить из 20 аминокислот?

Решение. Пептиды — несимметричные молекулы, для них важен порядок расположения аминокислот. Поэтому число трипептидов равно числу размещений 20 аминокислот по трем позициям в трипептиде:

$$A_{20}^3 = \frac{20!}{(20-3)!} = 20 \cdot 19 \cdot 18 = 6840.$$

О т в е т. 6840 трипептидов.

Вероятность. Полученные выражения для числа перестановок, сочетаний и размещений используют для расчета или оценки вероятности различных событий. В основе таких расчетов — постулат равных вероятностей: если имеется n равновероятных возможностей и интересующее нас событие наступает в m случаях, то вероятность p данного события равна

$$p = \frac{m}{n}.$$

Пример 3. Шесть одинаковых молекул распределены по 2 ячейкам. Какова вероятность того, что все 6 молекул окажутся в одной ячейке (все равно какой)?

Решение. Пусть в первой ячейке оказалось k молекул из 6, а во второй — $(6 - k)$, где $0 \leq k \leq 6$. Такое распределение можно реализовать числом способов, которое равно числу сочетаний из 6 по k :

$$C_6^k = \frac{6!}{k!(6-k)!}.$$

Общее число всех возможных распределений 6 молекул по 2 ячейкам равно

$$n = \sum_{k=0}^6 C_6^k = 1 + 6 + 15 + 20 + 15 + 6 + 1 = 64$$

(см. свойства биномиальных коэффициентов). Этот же результат можно получить и по-другому. У каждой частицы есть две возможности: одна ячейка или другая. Частицы независимы друг от друга, поэтому общее число всех распределений для 6 частиц равно произведению числа распределений для каждой частицы:

$$n = 2^6 = 64.$$

Из этих 64 случаев условию задачи удовлетворяют только 2: когда все шесть частиц находятся в одной ячейке или в другой. Таким образом, вероятность искомого разбиения

$$p = \frac{2}{64} = \frac{1}{32}.$$

Ответ. $\frac{1}{32}$.

Примеры использования понятия «вероятность» в термодинамике для расчета энтропии и информации приведены в начале § 2 гл. 3.

Задачи для самостоятельного решения

1. Напишите разложения: $(1 + 2x)^4$, $(a + x)^6$.
2. Сколько тетрапептидов, в которых все аминокислотные остатки разные, может быть составлено из 4 аминокислот?

Ответ. 24.

3. Сколько всего тетрапептидов может быть составлено из n аминокислот?

Ответ. n^4 .

4. Сколько разных молекулярных формул соответствует галогенпроизводным бензола вида

а) C_6H_5X ; б) C_6H_4XY ; в) C_6H_3XYZ ?

Ответы. а) 4; б) 6; в) 20.

5. Семь одинаковых молекул распределены по 3 ячейкам. Какова вероятность того, что все молекулы окажутся в одной ячейке (все равно какой)?

Ответ. $\frac{1}{729}$.

6. Молекула ДНК состоит из двух полинуклеотидных цепей. Каждый из нуклеотидов в ней содержит остаток одного из четырех азотистых оснований: аденина, гуанина, тимина или цитозина. Какова вероятность того, что участок из 5 идущих подряд нуклеотидов в одной из цепей содержит остатки только тимина?

Ответ. $\frac{1}{1024}$.

7. Имеется участок ДНК, состоящий из 4 нуклеотидов. Какова вероятность того, что все 4 основания будут присутствовать в нем по одному разу?

Ответ. $\frac{24}{4^4} = \frac{3}{32}$.

§ 7. Компьютерная математика в химии

Современная химия совершенно немыслима без компьютерных приложений. С помощью компьютеров химики проводят теоретические расчеты молекул, обрабатывают и анализируют экспериментальные данные (спектры молекул, кинетические кривые), оценивают вероятность протекания химических реакций. Полученная информация используется для создания баз данных по свойствам веществ и химических реакций.

Благодаря огромному количеству накопленной информации современная химия все больше и больше приобретает «бумажный», точнее «экранный» характер. Сидя в кабинете, где нет ни одной колбы или пробирки, а список веществ ограничивается кофе, сахаром и, может быть, этанолом, химик по сети может получить полную информацию о любом веществе, его

составе, спектрах, реакционной способности, термодинамических и кинетических данных, электронном строении и геометрии молекулы^{*)}.

Решения математических задач, возникающих в химии, бывают двух типов — точные и численные. Точные решения основаны на вычислениях, которые делаются без всяких приближений: такие решения называют аналитическими, а вычисления — символьными. Например, неопределенный интеграл $\int x^2 dx$ может быть точно выражен через элементарные функции:

$$\int x^2 dx = \frac{x^3}{3} + C$$

— это и есть аналитическое решение. Другой пример: уравнение $x^2 - 5 = 0$ имеет два точных решения: $x_{1,2} = \pm\sqrt{5}$. Если же мы хотим получить решение этого уравнения в виде десятичной дроби, то ответ будет численным и приближенным, например $x_{1,2} = \pm 2,2$ или $x_{1,2} = \pm 2,236068$, в зависимости от заданной точности.

Уже существуют десятки мощных компьютерных программ, которые позволяют делать символьные вычисления. Среди наиболее популярных назовем три программы: Mathematica, MathCAD и Maple. Они умеют вычислять интегралы и находить производные, решать нелинейные уравнения, разлагать сложные выражения на множители и приводить подобные члены, а также многое-многое другое. Например, для расчета определенного интеграла из задачи 4а, § 5, достаточно в программе Maple набрать

```
> int(exp(-x^2), x=-infinity..infinity);
```

Точный ответ будет получен моментально.

В случае, если точный ответ в виде числа или функции принципиально невозможен, с помощью этих программ можно найти приближенный ответ с любой заданной точностью. В них заложены алгоритмы численного анализа, которые поз-

^{*)} Все это очень облегчает жизнь научных работников, однако наибольшую ценность имеет все-таки собственный опыт. Компьютеры не могут передать нюансы, связанные с веществом, — такие как цвет, запах, летучесть и др., а именно из таких нюансов складывается «чувство вещества», которым отличаются хорошие химики-практики.

воляют решать системы нелинейных и дифференциальных уравнений, проводить операции с векторами и матрицами, рассчитывать интегралы, разлагать функции в ряд и строить графики неявно заданных функций. Разумеется, эти же операции можно осуществлять и посредством языков программирования, например Фортрана или C++. Однако в этих языках есть одно неудобство — они не любят очень большие или очень маленькие числа. Например, в Фортране при попытке работать с числами больше чем 10^{99} возникает программное переполнение. Лучшие математические программы свободны от этих ограничений: они могут оперировать с *любыми* числами, как бы велики или малы они не были. Например, с помощью программы Mathematica можно легко найти число перестановок в множестве из 1 000 элементов: $P_{1\,000} = 1\,000!$ Точный расчет с помощью команды

$$1\,000!$$

дает число, содержащее 2 568 цифр. Приближенную оценку с тремя значащими цифрами можно получить, применяя функцию

$$N[1\,000!, 3].$$

Программа выдает результат: $4,02 \times 10^{2\,567}$.

Аналогичные расчеты в программе Maple осуществляются командами

$$\text{eval}(1000!);$$

(точный расчет) или

$$\text{evalf}[3](1000!);$$

(оценка с тремя значащими цифрами).

Таким образом, используя очень простые операторы и команды, с помощью математических программ можно осуществлять довольно сложные вычисления. В частности, можно решить все задачи из предшествовавших параграфов. Умение пользоваться хотя бы одной из программ символьных вычислений не менее важно для химиков, чем владение языками программирования.

Изложенный в этой главе материал имеет очень выборочный характер. Однако его оказывается вполне достаточно для

решения очень многих прикладных химических задач. Более подробно с применениями математики в химии вы познакомитесь в вузе.

Задачи для самостоятельного решения

С помощью математических программ решите следующие задачи.

1. Разложите число $2^{200} - 1$ на множители.
2. Представьте число 2006 в двоичном виде.
3. Найдите наибольший биномиальный коэффициент в разложении $(1 + x)^{1000}$: а) точно; б) с тремя значащими цифрами.
Ответ. б) $2,70 \cdot 10^{299}$.
4. Определите первую тысячу знаков в десятичном разложении чисел π и e .
5. Найдите три корня уравнения $x^3 - 2x - 2 = 0$.
6. Постройте график функции $\sin(e^x)$ на отрезке $0 \leq x \leq 4$.
7. Постройте поверхность функции двух переменных

$$z(x, y) = \cos(x + \sin(y))$$

над квадратом $0 \leq x \leq 4\pi$, $0 \leq y \leq 4\pi$.

8. Найдите неопределенный интеграл

$$\int \frac{dx}{x^4 - a^4} dx.$$

9. Рассчитайте определенный интеграл

$$\int_0^1 \sqrt{2 - x^2 - x^6} dx.$$

10. Изобразите:

- | | | |
|----------------|--------------|--------------|
| а) квадрат; | в) эллипс; | д) октаэдр; |
| б) окружность; | г) тетраэдр; | е) икосаэдр. |

Литература

К § 1:

Арнольд В.И. Экспериментальная математика. — М.: Фазис, 2005.

Пенроуз Р. Новый ум короля. — М.: Едиториал УРСС, 2003.
Гл. 3.

К § 3, 5:

*Еремин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузьменко Н. Е., Лу-
нин В. В.* Основы физической химии. — М.: Экзамен, 2005.

Приложение IV.

Никольский С. М. Элементы математического анализа. — М.:
Наука, 1981.

Шубин М. А. Математический анализ для решения физических
задач. — М.: МЦНМО, 2003.

К § 4:

Симметрия глазами химика. — М.: Мир, 1989.

К § 6:

Никольский С. М. Элементы математического анализа. — М.:
Наука, 1981.

Виленкин Н. Я., Виленкин А. Н., Виленкин П. А. Комбинатори-
ка. — М.: МЦНМО, 2006.

К § 7:

Джонсон К. Численные методы в химии. — М.: Мир, 1983.

Говорухин В. Н., Цибулин В. Г. Введение в Maple. Математиче-
ский пакет для всех. — М.: Мир, 1997.

Гурский Д., Турбина Е. Mathcad для студентов и школьни-
ков. — СПб: Питер, 2005.

Глава 2

Строение атомов и молекул

§ 1. Происхождение атомов и молекул

Как вы хорошо знаете, основные понятия химии — атом и молекула. Все вещества состоят из молекул (вещества немолекулярного строения — из ионов или атомов), а молекулы состоят из атомов. Каждый вид атомов, характеризующийся определенным зарядом ядра, называют химическим элементом. К 2006 г. достоверно известны 116 элементов, из которых около 90 существуют в природе, а остальные получены с помощью искусственных ядерных реакций.

Все химические элементы имеют свою биографию: в процессе эволюции Вселенной они рождаются, живут и распадаются, превращаясь в другие элементы в результате ядерных реакций. Самые легкие из элементов — «долгожители», их возраст отличается от возраста Вселенной всего на несколько минут. Более тяжелые элементы «моложе», они появились во Вселенной в результате слияния легких атомов.

Задача 1 (МХО, 2006, Корея). «Краткая история» жизни Вселенной. Согласно широко распространённой модели, Вселенная образовалась 15 млрд лет назад в результате Большого взрыва и продолжает расширяться до сих пор. История Вселенной может быть представлена как серия процессов слияния простых частиц в более сложные по мере понижения температуры. Жизнь можно рассматривать как особое явление, происходящее на Земле при умеренной температуре.

Легкие элементы, в основном водород и гелий, образовались в первые минуты после Большого взрыва, когда молодая Вселенная быстро расширялась и, следовательно, быстро охлаждалась. Звезды — особые объекты во Вселенной, так как при их формировании температура не падает, а повышается. Тяжелые химические элементы, необходимые для жизни, об-

разуются в недрах звезд при температурах в десятки миллионов градусов.

Температуру расширяющейся Вселенной T можно оценить по формуле

$$T = \frac{10^{10}}{t^{\frac{1}{2}}},$$

где t — время (возраст Вселенной) в секундах.

1. Оцените температуру Вселенной через 1 секунду после Большого взрыва, когда Вселенная была еще слишком горяча для того, чтобы протоны и нейтроны могли объединиться в ядра гелия.

2. Оцените температуру Вселенной через 3 мин, когда термоядерный синтез гелия был почти завершен.

3. Оцените возраст Вселенной, когда температура снизилась примерно до 3000 К и началось образование первых атомов водорода и гелия из ядер и электронов.

4. Первые стабильные молекулы появились, когда Вселенная охладилась до 1000 К — температуры, при которой не происходит разрыв химических связей. Оцените возраст Вселенной в это время.

5. Оцените среднюю температуру Вселенной через 300 миллионов лет после Большого взрыва, когда появились первые звезды и галактики.

6. Оцените среднюю температуру Вселенной в наше время и сравните ее с температурой микроволнового реликтового излучения (3 К).

7. Расположите ключевые процессы в логическом порядке, учитывая, что 99 % атомов во Вселенной — это атомы водорода и гелия:

а \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () ;

а) кварки \rightarrow протоны, нейтроны;

б) 10^{14} клеток \rightarrow человек;

в) H, C, N, O \rightarrow H₂, CH₄, NH₃, H₂O (в межзвездном пространстве);

г) протоны, ядра гелия + электроны \rightarrow нейтральные атомы H и He;

- д) белки, нуклеиновые кислоты, биологические мембраны → клетки;
- е) протоны, нейтроны → ядра гелия;
- ж) H_2 , He, CH_4 , NH_3 , H_2O , космическая пыль → Солнечная система;
- з) атомы H и He → звезды и галактики;
- и) протоны, ядра гелия (легкие элементы) → тяжелые элементы: C, N, O, P, S, Fe, U; взрыв Сверхновой;
- к) H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2O и др. → аминокислоты, сахара, азотистые основания, фосфолипиды на Земле.

О т в е т ы.

- | | | |
|---|----------------------|-----------------|
| 1. 10^{10} К. | 2. $7 \cdot 10^8$ К. | 3. 300 000 лет. |
| 4. 3 млн лет. | 5. 100 К. | 6. 10 К. |
| 7. а → е → г → з → и → в → ж → к → д → б. | | |

Первые химические реакции в истории Вселенной происходили в глубоком космосе с участием легких элементов. Вероятность таких процессов можно оценить с помощью теории столкновений.

Задача 2 (МХО, 2006, Корея). Водород в открытом космосе.

Водород — самый распространенный элемент во Вселенной: 75 % массы Вселенной приходится на водород, остальное — на гелий, с очень небольшой долей других элементов. Однако водород — это не только самый распространенный элемент, но и исходное вещество для термоядерного синтеза всех остальных элементов.

Водород составляет основу многих звезд, и, следовательно, Млечный путь, содержащий более 100 миллиардов звезд, чрезвычайно богат водородом. Среднее расстояние между звездами — несколько световых лет. Межзвездное пространство также в основном заполнено водородом. Всего во Вселенной насчитывается около 100 миллиардов галактик, находящихся на большом расстоянии друг от друга. Например, расстояние между Млечным путем и его ближайшим соседом, туманностью Андромеды, составляет 2 миллиона световых лет. Основной компонент межгалактического пространства также водород, хотя плотность вещества очень мала даже по сравнению с межзвездной: она составляет 1 атом/ m^3 при температуре 2,7 К.

1. Рассчитайте среднюю скорость $\left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}$ атома водорода в межгалактическом пространстве.

2. Рассчитайте объем цилиндра столкновения атома водорода за 1 секунду, равный произведению сечения столкновения πd^2 на скорость атома, где d — диаметр атома водорода ($1 \cdot 10^{-8}$ см). Частицы, центры которых попадут внутрь цилиндра, столкнутся с атомом водорода.

3. Рассчитайте число столкновений в секунду для атома водорода, умножив объем цилиндра на плотность числа частиц. Сколько лет пройдет, пока атом водорода встретит другой атом в межгалактическом пространстве?

4. Рассчитайте среднюю длину свободного пробега λ атома водорода в межгалактическом пространстве; λ — средняя длина пути частицы между столкновениями.

В межзвездном пространстве средняя плотность вещества составляет 1 атом/см³, а средняя температура — около 40 К.

5. Рассчитайте среднюю скорость атома водорода в межзвездном пространстве.

6. Рассчитайте длину свободного пробега λ атома водорода в межзвездном пространстве.

7. Какой вывод о вероятности химической реакции в космосе можно сделать на основании этих данных?

Отв еты.

1. 240 м/с.

4. $3,1 \cdot 10^{19}$ м = $3\,300$ св. лет.

2. $7,5 \cdot 10^{-18}$ м³/с.

5. 920 м/с.

3. $7,5 \cdot 10^{-18}$ с⁻¹;

6. $3,2 \cdot 10^{13}$ м = $1,2$ св. сут.

4,2 млрд лет.

Звезды — это гигантские «фабрики» химических элементов. Ближайшая к нам звезда — Солнце — довольно маленькая по космическим меркам, ее температуры хватает только на термоядерный синтез гелия из водорода. Именно эта реакция и служит источником энергии Солнца, благодаря ей появилась и жизнь на Земле.

Задача 3 (МХО, 2006, Корея). Уравнение идеального газа и ядро Солнца. Ядро Солнца на 36% по массе состоит из водорода (^1H) и на 64% из гелия (^4He). В ядре Солнца при высоких температуре и давлении атомы теряют электроны, что

позволяет ядрам сближаться на расстояния, меньшие радиуса атома. Такое ионизированное состояние называют плазмой. В ядре Солнца плотность вещества равна 158 г/см^3 , а давление $2,5 \cdot 10^{11} \text{ атм}$.

1. Рассчитайте общее число молей протонов, ядер гелия и электронов в 1 см^3 солнечного ядра.

2. Рассчитайте долю пространства, занятого частицами вещества:

- а) в газообразном водороде при 300 К и 1 атм ;
- б) в жидком водороде;
- в) в плазме ядра Солнца.

Плотность жидкого водорода $0,09 \text{ г/см}^3$. Радиус ядра с массовым числом A можно оценить по формуле

$$r = 1,4 \cdot 10^{-13} \cdot A^{\frac{1}{3}} \text{ см.}$$

Примите, что объем молекулы водорода в два раза превышает объем атома, который является сферой радиуса $0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ (боровский радиус).

3. Используя уравнение идеального газа, оцените температуру в ядре Солнца и сравните с температурой, необходимой для термоядерного синтеза гелия из водорода ($1,5 \cdot 10^7 \text{ К}$).

Ответы. 1. 189 моль/см^3 .

2. а) $0,003 \%$; б) 3% ; в) $1 \cdot 10^{-10} \%$.

3. $1,6 \cdot 10^7 \text{ К}$.

Задача 4 (МХО, 2006, Корея). Химические реакции в ранней Вселенной^{*)}.

1. Возраст Вселенной можно оценить по возрасту звезд в нашей галактике. Известно, что при рождении галактики соотношение изотопов $^{238}\text{U}/\text{Ir}$ равно $0,050$. В настоящее время в самых старых звездах галактики $^{238}\text{U}/\text{Ir} = 0,0079$. Период полураспада ^{238}U равен $4,47$ млрд лет, а ядра иридия стабильны. Найдите нижний предел возраста Вселенной.

2. Рассмотрим столкновения между атомами H в межзвездном пространстве при 20 К . Частота столкновений z в газовой фазе описывается формулой

$$z = \sqrt{2} \sigma \langle V \rangle N,$$

^{*)} Здесь представлена только первая часть задачи. Продолжение см. в гл. 4, § 2, пример 7.

где σ — сечение столкновения, $\langle V \rangle$ — средняя скорость, N — плотность числа частиц. Найдите среднее время между столкновениями атомов H. Примите, что плотность числа атомов составляет $1 \cdot 10^6 \text{ м}^{-3}$, а сечение столкновения равно $1 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.

При столкновениях атомов H могут образоваться молекулы H_2 . При образовании молекулы выделяется энергия, поэтому для стабилизации молекулы эту избыточную энергию надо отдать третьей частице. Таким образом, молекула H_2 может образоваться только при тройном столкновении.

3. Рассмотрим тройные столкновения атомов H. Считая, что частота столкновений комплекса H—H (время жизни — 10^{-12} с) с атомами H такая же, как между атомами H, оцените среднее время, за которое происходит одно тройное столкновение.

Ответы. 1. 12 млрд лет. 2. $1,1 \cdot 10^{10} \text{ с} = 340 \text{ лет}$.

3. $10^{32} \text{ с} = 3 \cdot 10^{24} \text{ лет}$.

§ 2. Строение ядер атомов. Ядерные реакции

Напомним коротко элементарные сведения о строении атомных ядер. Ядро — положительно заряженная центральная часть атома, в которой сосредоточена основная часть его массы. Радиус ядра примерно равен 10^{-13} см . Ядро состоит из элементарных частиц двух типов: *протонов* (их число обозначается Z) и *нейтронов* (их число обозначается N). Общее число протонов и нейтронов в ядре называют массовым числом A :

$$A = Z + N.$$

Заряд ядра равен числу протонов Z и совпадает с атомным (порядковым) номером элемента в периодической таблице (закон Г. Мозли, 1913 г.).

Различные виды атомов имеют общее название — *нуклиды*. В обозначении нуклидов порядковый номер элемента пишут слева внизу от символа нуклида, а массовое число ядра — слева сверху: ${}^A_Z X$ (например, ${}^{16}_8 \text{O}$). Нуклиды с одинаковым числом Z , но различными A и N называют изотопами. Химические свойства изотопов идентичны, некоторые физические свойства незначительно различаются.

Таблица 2.1

Свойства элементарных частиц, образующих атом

Частица	Обозначение	Открытие	Заряд		Масса	
			в Кл	в усл. ед.	в г	в а. е. м.
Электрон	e^-	Дж. Дж. Томсон, 1897	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,11 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	p	Э. Резерфорд, 1920	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00728
Нейтрон	n	Дж. Чедвик, 1932	0	0	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00866

Масса ядра всегда меньше суммы масс протонов и нейтронов, его образующих. Разницу между этими величинами называют *дефектом массы*:

$$\Delta m = Z \cdot m(p) + N \cdot m(n) - m(\text{ядра}).$$

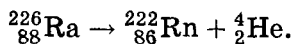
При образовании ядра из протонов и нейтронов часть массы превращается в энергию, которую называют *энергией связи ядра*. Эта энергия связана с дефектом массы соотношением Эйнштейна

$$E = \Delta m \cdot c^2,$$

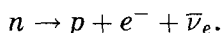
где $c = 3 \cdot 10^8$ м/с — скорость света.

В обычных химических реакциях ядра атомов не изменяются. Превращения одних ядер в другие называют ядерными реакциями. Эти реакции бывают двух типов: самопроизвольные (радиоактивный распад) и несамопроизвольные (искусственные).

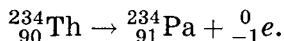
Неустойчивых радиоактивных нуклидов известно более 1400. Существует несколько видов радиоактивного распада, из которых простейшие — α - и β -. При α -распаде ядро испускает α -частицу (ядро атома гелия ${}^4\text{He}$), массовое число уменьшается на 4, а заряд ядра — на 2, например



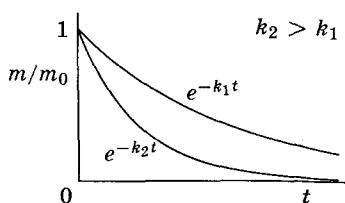
В результате β -распада нейтрон в ядре превращается в протон, ядро испускает электрон (β -частицу) и антинейтрино:



При β -распаде массовое число изотопа не изменяется, а заряд ядра увеличивается на 1, например



Скорости распада радиоактивных ядер сильно различаются у разных изотопов и не зависят от внешних условий, таких,



например, как температура. Все реакции радиоактивного распада имеют первый порядок: это означает, что скорость прямо пропорциональна массе распадающегося вещества. Для таких реакций зависимость массы вещества от времени $m(t)$ имеет вид (рис. 2.1)

Рис. 2.1. Кривые радиоактивного распада двух нуклидов

$$m(t) = m(0)e^{-kt},$$

где $m(0)$ — масса в начальный момент времени, $e = 2,72$ — основание натуральных логарифмов, k — постоянная распада, которая характеризует его скорость: чем больше k , тем быстрее распадается вещество (рис. 2.1).

В реакциях радиоактивного распада за равные промежутки времени разлагаются равные доли вещества. Время, за которое самопроизвольно распадается половина от исходного количества, называют периодом полураспада $T_{\frac{1}{2}}$ (рис. 2.2). Он связан с постоянной k соотношением

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

С помощью периода полураспада зависимость массы радиоактивного вещества от времени можно представить в виде

$$m(t) = m(0) \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{t}{T_{1/2}}}.$$

Для разных нуклидов период полураспада может изменяться от 10^{-10} с до 10^{10} лет. Так, для урана-238 период полураспада $T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет, этот изотоп распадается медленно.

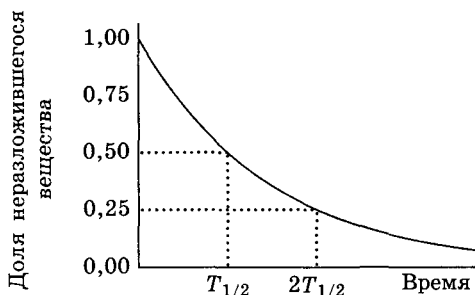
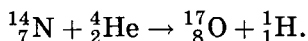


Рис. 2.2. Зависимость массы радиоактивного вещества от времени. За время $T_{1/2}$ распадается половина от исходного количества вещества, за время $2T_{1/2}$ — три четверти (половина + половина от оставшейся половины) и т. д.

Для радия-226 период полураспада $T_{1/2} = 1600$ лет, поэтому активность радия больше, чем урана. Чем меньше $T_{1/2}$, тем быстрее протекает радиоактивный распад.

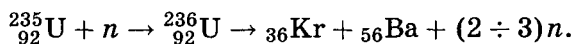
Преобразования ядер могут происходить не только самопроизвольно, но и при их бомбардировке другими ядрами или элементарными частицами. Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена Э. Резерфордом в 1919 г. при бомбардировке ядер азота α -частицами:



В любых ядерных реакциях сумма массовых чисел (сумма индексов слева вверху) реагентов и продуктов всегда одинакова. То же самое относится и к зарядам ядер (индексы слева внизу, которые часто не указывают).

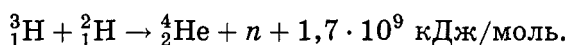
С помощью ядерных реакций были синтезированы неизвестные ранее элементы: технеций, франций, астат, а также все элементы с порядковыми номерами выше 93.

Выделяют два основных типа ядерных реакций: деление и синтез. При делении тяжелые ядра расщепляются на более легкие под действием нейтронов. Например, при облучении медленными нейтронами ядра урана-235 распадаются на ядра криптона и бария:



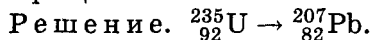
При этом выделяются несколько нейтронов, которые, в свою очередь, вызывают деление других ядер и т. д. В результате число нейтронов после каждого акта деления увеличивается в несколько раз, и начинается цепная реакция, которая приводит к выделению большого количества энергии. На реакциях деления ядер работают все атомные электростанции.

Ядерный синтез — реакция слияния легких ядер в более тяжелые, сопровождающаяся выделением огромного количества энергии, например



Ядерный синтез — основной источник энергии Солнца и других звезд.

Пример 1 (МГУ, 2004). В результате серии последовательных радиоактивных распадов уран-235 превращается в свинец-207. Сколько α - и β -распадов включает эта серия ядерных превращений?



Пусть серия распадов включает x α - и y β -распадов. Массовое число меняется только за счет α -распадов:

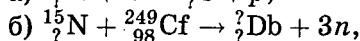
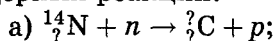
$$235 - 4x = 207; \quad x = 7.$$

Заряд ядра меняется как за счет α -, так и за счет β -распадов:

$$92 - 2x + y = 82; \quad y = 4.$$

Ответ. 7 α -распадов, 4 β -распада.

Пример 2. Составьте полные уравнения искусственных ядерных реакций:



заменив знаки вопроса необходимыми числами.

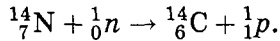
Решение. В уравнениях ядерных реакций сумма массовых чисел (верхних индексов) и сумма зарядов (нижних индексов) одинакова в левой и правой частях.

а) Массовое число нейтрона — 1 (1_0n), протона — 1 (1_1p), азота — 14, углерода — x :

$$14 + 1 = x + 1,$$

$x = 14$. В реакции образуется изотоп углерода ${}^{14}_6\text{C}$.

Элемент азот имеет порядковый номер 7 и заряд ядра +7, элемент углерод — порядковый номер 6 и заряд ядра +6. Сумма зарядов в ядерной реакции сохраняется: $7 + 0 = 6 + 1$. Полное уравнение ядерной реакции:

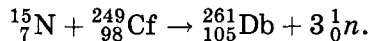


б) Массовое число азота — 15, калифорния — 249, нейтрона — 1, дубния — y :

$$15 + 249 = y + 3 \cdot 1,$$

$y = 261$. В реакции образуется изотоп дубния ${}^{261}\text{Db}$.

Элемент азот имеет порядковый номер 7 и заряд ядра +7, элемент дубний — порядковый номер 105 и заряд ядра +105. Сумма зарядов в ядерной реакции сохраняется: $7 + 98 = 105 + 3 \cdot 0$. Полное уравнение ядерной реакции:



С помощью этой реакции впервые были получены ядра 105-го элемента, позднее названного в честь подмосковного города Дубна, где находится Институт ядерных исследований. □

Пример 3 (Сорос, 1998). Ядерный заряд, хранящийся в боевой ракете, содержит два куска ${}^{239}\text{Pu}$ массой 8,0 и 7,5 кг. Период полураспада этого нуклида — 24 100 лет, критическая масса — 11 кг.

1. Какое время должно пройти, чтобы запуск ракеты не привел к ядерному взрыву?

2. Плутоний-239 накапливают в ядерных реакторах при длительном облучении нейтронами природного урана, содержащего в основном нуклид ${}^{238}\text{U}$. Напишите уравнения происходящих при этом ядерных реакций.

Решение. 1. Для того чтобы при запуске ракеты не произошел ядерный взрыв, суммарная масса кусков плутония-239 должна быть меньше критической массы. Зависимость массы плутония-239 от времени дается уравнением радиоактивного распада:

$$m(t) = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}},$$

где $m(t) = 11$ кг, $m_0 = 15,5$ кг, $T_{1/2} = 24\,100$ лет, t — искомое время. Это уравнение легко решить без логарифмирования,

если заметить, что

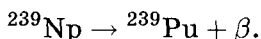
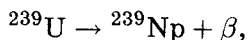
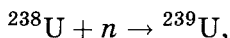
$$\frac{15,5}{11} = 1,41 \approx \sqrt{2},$$

откуда

$$t = 0,5 T_{1/2} \approx 12\,000 \text{ лет.}$$

Разумеется, в этом решении мы не учитываем чисто технологические проблемы, связанные с хранением ядерных зарядов.

2. При облучении нейтронами уран-238 превращается в уран-239, который подвергается β -распаду с образованием нептуния, а затем плутония:



Пример 4. Природный уран представляет собой смесь изотопов ${}^{238}\text{U}$ (99,3%, $T_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ лет) и ${}^{235}\text{U}$ (0,7%, $T_{1/2} = 7,04 \cdot 10^8$ лет). Считая, что при первичном нуклеосинтезе число атомов обоих изотопов урана было одинаковым (${}^{235}\text{U} : {}^{238}\text{U} = 1 : 1$), рассчитайте возраст Земли, т.е. время, прошедшее после нуклеосинтеза.

Решение. Пусть t — возраст Земли, m_0 — исходная масса обоих изотопов урана. Обозначим уран-238 цифрой 1, уран-235 — цифрой 2 и запишем уравнения радиоактивного распада:

$$m_1(t) = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_1}},$$

$$m_2(t) = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_2}}.$$

Найдем современное отношение масс изотопов:

$$\frac{m_1(t)}{m_2(t)} = \frac{993}{7} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_1} - \frac{t}{T_2}}.$$

Возьмем натуральный логарифм от обеих частей этого равенства:

$$\ln \frac{993}{7} = -\ln 2 \cdot \left(\frac{t}{T_1} - \frac{t}{T_2}\right),$$

$$t = \frac{\ln \frac{993}{7} \cdot T_1 \cdot T_2}{\ln 2 \cdot (T_1 - T_2)} = \frac{\ln \frac{993}{7} \cdot 4,47 \cdot 10^9 \cdot 7,04 \cdot 10^8}{\ln 2 \cdot (4,47 \cdot 10^9 - 7,04 \cdot 10^8)} \approx 6 \text{ млрд лет.}$$

Ответ. 6 млрд лет.

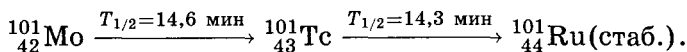
Пример 5 (МХО, 2001, Индия). Индийский минерал. Минерал монацит, который в больших количествах входит в состав пляжного песка в индийском штате Керала, богат торием. Типичный образец монацита содержит около 9 % ThO_2 и 0,35 % U_3O_8 . Изотопы свинца ^{208}Pb и ^{206}Pb — стабильные конечные продукты серий радиоактивного распада, которые начинаются с ^{232}Th и ^{238}U соответственно. Весь свинец (Pb), входящий в состав монацита, имеет радиогенную природу.

Соотношение атомов изотопов $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ в образце монацита, измеренное масс-спектрометрически, равно 0,104. Периоды полураспада ^{232}Th и ^{238}U равны $1,41 \cdot 10^{10}$ лет и $4,47 \cdot 10^9$ лет соответственно. Считайте, что все время с момента образования минерала атомы ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{232}Th и ^{238}U не выделялись из образца монацита.

1. Рассчитайте возраст образца монацита (с момента его образования).

2. Рассчитайте соотношение атомов изотопов $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ в образце монацита.

3. Торий-232 — важный материал для ядерной энергетики. При облучении тепловыми нейтронами каждый атом тория поглощает один нейтрон и затем образующийся изотоп через последовательность β^- -распадов превращается в ^{233}U . Напишите уравнения ядерных реакций, протекающих при превращении ^{232}Th в ^{233}U . При ядерном делении ^{233}U образуется сложная смесь радиоактивных продуктов. Один из продуктов — ^{101}Mo — претерпевает радиоактивный распад в соответствии со следующей схемой:



4. Свежеприготовленный радиохимически чистый образец ^{101}Mo содержит 50 000 атомов ^{101}Mo в начальный момент времени. Сколько атомов изотопов ^{101}Mo , ^{101}Tc , ^{101}Ru будет находиться в данном образце через 14,6 мин?

Решение. 1. Пусть N_0 — исходное число атомов тория-232, N — их число в настоящий момент, тогда образовалось $N_0 - N$ атомов свинца-208:

$$N = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}}, \quad \frac{N_0 - N}{N} = 0,104, \quad t = 2,01 \cdot 10^9 \text{ лет.}$$

2. Пусть N_0 — исходное число атомов урана-238, N — их число в настоящий момент, тогда образовалось $N_0 - N$ атомов свинца-206:

$$N = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}},$$

$$\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} = \frac{N_0 - N}{N} = 2^{\frac{t}{T_{1/2}}} - 1 = 2^{\frac{2,01 \cdot 10^9}{4,47 \cdot 10^9}} - 1 = 0,366.$$

3. ${}^{232}\text{Th} \xrightarrow{\alpha} {}^{228}\text{Th} \xrightarrow{\beta} {}^{228}\text{Pa} \xrightarrow{\beta} {}^{228}\text{U}$.

4. 14,6 мин — период полураспада ${}^{101}\text{Mo}$, поэтому число атомов ${}^{101}\text{Mo}$ равно

$$N_1 = \frac{N_0}{2} = 25\,000.$$

В системе последовательных реакций первого порядка число атомов промежуточного вещества ${}^{101}\text{Tc}$ дается выражением

$$N_2 = \frac{k_1 N_0}{k_2 - k_1} [\exp\{-k_1 t\} - \exp\{-k_2 t\}],$$

где

$$k_1 = \frac{\ln 2}{14,6} \text{ мин}^{-1}, \quad k_2 = \frac{\ln 2}{14,3} \text{ мин}^{-1}.$$

При $t = 14,6$ мин $N_2 = 17\,100$. Число атомов ${}^{101}\text{Ru}$ при $t = 14,6$ мин:

$$N_3 = N_0 - N_1 - N_2 = 7\,900.$$

Ответы. 1. $2,01 \cdot 10^9$ лет. 2. 0,366.

3. 25 000, 17 100, 7 900.

Задачи для самостоятельного решения

1. Приведите по одному примеру нуклидов, в которых:

а) протонов больше, чем нейтронов;

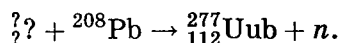
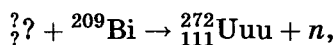
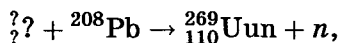
б) число протонов и нейтронов одинаково;

в) протонов в 1,5 раза меньше, чем нейтронов.

Ответы. а) ${}^3\text{He}$; б) ${}^2\text{H}$; в) ${}^{200}\text{Hg}$.

2. Элементы с порядковыми номерами 110–112 были открыты в 1994–1996 гг. на ускорителе тяжелых ионов в г. Дармштадте (Германия) в количестве одного, трех и одного атомов

соответственно. Новые элементы образовались при бомбардировке ионами свинцовой и висмутовой мишеней в результате следующих реакций:



Составьте полные уравнения ядерных реакций, заменив знаки вопроса соответствующими числами или символами химических элементов. Объясните, что означают трехбуквенные символы новых элементов.

3. Нуклид ${}^{14}\text{C}$ испытывает β -распад с периодом полураспада 5 760 лет. Напишите уравнение распада. За какое время распадается 75 % от исходной массы углерода-14?

Ответ. $t = 11\,520$ лет.

4. Изотоп ${}^{137}\text{Cs}$ имеет период полураспада 29,7 лет. 1,00 г этого изотопа прореагировал со взрывом с избытком воды. Каков период полураспада цезия в образовавшемся соединении? Ответ обоснуйте.

Ответ. $T_{1/2} = 29,7$ лет.

5. В начале 1960-х годов проходили переговоры о запрещении ядерных испытаний в атмосфере. Во время переговоров один из экспертов заявил, что на полигоне в пустыне Невада (США) радиоактивные изотопы распадаются быстрее, чем на Новой Земле (СССР), из-за того что в пустыне более высокая температура. Советский эксперт возразил, что периоды полураспада радиоактивных веществ не зависят от температуры. Кто из экспертов был прав? Зависят ли периоды полураспада от температуры?

Ответ. Практически не зависят.

6. Период полураспада радиоактивного изотопа ${}^{137}\text{Cs}$, который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, — 29,7 лет. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1 % от исходного?

Ответ. 198 лет.

7. Изотоп иод-131, который применяют для лечения некоторых опухолей, имеет период полураспада 8,1 сут. Какое

время должно пройти, чтобы количество радиоактивного иода в организме больного уменьшилось в 100 раз?

Ответ. 53,8 сут.

8. Хлорид натрия-24 используют для изучения натриевого баланса живых организмов. Образец содержит 0,050 мг натрия-24. Через 24,9 ч содержание натрия-24 уменьшилось до 0,016 мг. Рассчитайте период полураспада натрия-24.

Ответ. $T_{1/2} = 15,1$ ч.

9. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{90}Sr , который попадает в атмосферу при ядерных испытаниях, — 28,1 лет. Предположим, что организм новорожденного ребенка поглотил 1,00 мг этого изотопа. Сколько стронция останется в организме через:

а) 18 лет,

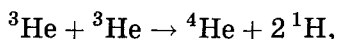
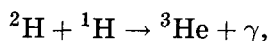
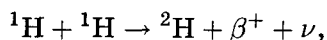
б) 70 лет, если считать, что он не выводится из организма?

Ответы. а) 0,641 мг; б) 0,178 мг.

10. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{14}C — 5760 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание ^{14}C в котором составляет 72% от нормального. Каков возраст дерева?

Ответ. 2730 лет.

11. Источником солнечной энергии служит следующая последовательность реакций ядерного синтеза:



где β^+ — позитрон (антиэлектрон), ν — нейтрино, γ — гамма-излучение. Напишите суммарное уравнение процесса «горения» водорода на Солнце. Рассчитайте, какая масса (в а. е. м.) теряется при образовании одного ядра атома гелия в этом процессе. Используя формулу Эйнштейна $E = mc^2$, найдите, сколько энергии выделяется в данном процессе ядерного синтеза из 1,000 г водорода. Во сколько раз эта энергия больше, чем энергия, выделяющаяся при сгорании 1,000 г водорода в атмосфере кислорода? При расчетах используйте следующие

данные:

$$m(^1\text{H}) = 1,00727,$$

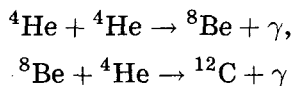
$$m(\beta^+) = 0,0005486,$$

$$m(^4\text{He}) = 4,00273$$

(массы выражены в а. е. м.), теплота образования жидкой воды 286 кДж/моль.

Ответы. $\Delta m = 0,02525$ а. е. м.; $E = 5,640 \cdot 10^{11}$ Дж. В $3,94 \cdot 10^6$ раз.

12. Примерно через 5 млрд лет на Солнце закончится водород, который в результате реакции ядерного синтеза полностью перейдет в гелий. Под действием гравитационных сил звезда сожмется, температура возрастет и начнется реакция «горения» гелия, которая описывается следующей схемой:



(γ — электромагнитное излучение).

1. Напишите суммарное уравнение процесса «горения» гелия на Солнце.

2. Рассчитайте, какая масса (в а. е. м.) теряется при образовании одного ядра атома углерода в этом процессе.

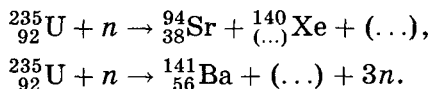
3. Сколько энергии выделяется при образовании 1,000 г углерода из гелия? При расчетах используйте значение

$$m(^4\text{He}) = 4,00273 \text{ а. е. м.}$$

Ответы. 2. $\Delta m = 8,19 \cdot 10^{-3}$ а. е. м.

3. $E = 6,14 \cdot 10^{10}$ Дж.

13 (МХО, 2001, Индия). 1. При действии медленных нейтронов на ^{235}U происходят реакции деления:



Вставьте пропущенные частицы и числа.

2. Рассмотрим первую из указанных реакций. Неустойчивые продукты деления подвергаются серии β -распадов, давая Zr и Ce. Напишите суммарную ядерную реакцию и рассчитайте выделившуюся энергию (в МэВ). Используйте следу-

ющие значения атомных масс:

$$m(^{235}\text{U}) = 235,0493 \text{ а. е. м.};$$

$$m(^{94}\text{Zr}) = 93,9063 \text{ а. е. м.};$$

$$m(^{140}\text{Ce}) = 139,9054 \text{ а. е. м.};$$

$$m(n) = 1,00866 \text{ а. е. м.};$$

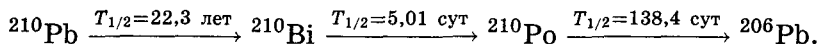
$$1 \text{ а. е. м.} \cdot c^2 = 931,5 \text{ МэВ.}$$

3. Один килограмм природного урана поместили в исследовательский ядерный реактор. Когда количество выделившейся энергии достигло $1 \text{ МВт} \cdot \text{сут}$, образец вынули из реактора. Чему равно содержание ^{235}U в полученном образце, если в природном уране оно равно $0,72\%$? Результат, полученный в п. 2, можно рассматривать как среднюю энергию на один акт деления. Считайте, что вся энергия выделяется только при делении ^{235}U .

Ответы. 2. $E = 213,3 \text{ МэВ}$.

3. $0,62\% \text{ } ^{235}\text{U}$.

14 (МХО, 2001, Индия). Радиоактивный изотоп ^{210}Bi , который является продуктом распада ^{210}Pb , в результате β -распада превращается в радиоактивный изотоп ^{210}Po , который испускает α -частицы и превращается в стабильный ^{206}Pb :



Образец радиохимически чистого ^{210}Bi был выделен из ^{210}Pb и оставлен для накопления ^{210}Po . Радиоактивность свежеочищенного ^{210}Bi составила 100 мкКюри ($1 \text{ Кюри} = 3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду).

1. Чему равна исходная масса образца ^{210}Bi ?

2. Рассчитайте время, через которое количество ^{210}Po в образце достигнет максимального значения. Чему равно это значение?

3. Определите скорость α -распада ^{210}Po и β -распада ^{210}Bi в это время.

Ответы. 1. $m(^{210}\text{Bi}) = 8,06 \cdot 10^{-10} \text{ г}$.

2. $t = 24,9 \text{ сут.}; m(^{210}\text{Po}) = 7,11 \cdot 10^{-10} \text{ г}$.

3. Для обоих изотопов — $1,18 \cdot 10^5$ распадов в секунду.

15 (МХО, 2006, Корея). См. вопрос 1 в задаче 4, гл. 2, § 1.

§ 3. Элементарные понятия квантовой механики

Квантовую механику не понимает никто.

Р. Фейнман

Если у человека при первом знакомстве с квантовой механикой голова не идет кругом, то он не понимает в ней ничего.

Н. Бор

3.1. Основные отличия квантовой механики от классической

Химические и физические свойства веществ зависят от их строения. Современная теория строения атомов и молекул основывается на *квантовой механике*, которая специально предназначена для описания свойств микроскопических объектов. Можно сказать, что квантовая механика — основная теория химии.

Слово «квант» обозначает скачок. Одно из отличий квантовой механики от классической (описывающей движение макроскопических объектов) состоит в том, что некоторые физические величины, например энергия, в квантовой механике изменяются не непрерывно, а могут принимать лишь дискретные значения.

Микроскопические объекты, изучаемые квантовой механикой, такие как электрон, имеют двойственную — корпускулярно-волновую — природу. В зависимости от того, какие эксперименты проводятся с ними, они могут вести себя и как частица, и как волна. Например, как частица электрон обладает определенной массой и зарядом; в то же время, движущийся электрон проявляет волновые свойства и характеризуется способностью к дифракции.

Наглядно представить двойственную природу электрона можно с помощью картинок с двойным изображением. Рассмотрим, например, картинку, изображенную на рис. 2.3.

В зависимости от того, как мы на нее посмотрим, на картинке видны либо прекрасная незнакомка, либо старая ведьма. Но на самом деле это просто рисунок. Точно так же электрон — это просто микробъект; он может проявлять свойства



Рис. 2.3. Картинка с двойным изображением

частицы или волны в зависимости от того, как «мы на него посмотрим», т. е. какие эксперименты с ним проведем.

Между корпускулярными и волновыми свойствами электрона существует связь, которую выражает соотношение де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

где λ — длина волны электрона, p — его импульс, т. е. произведение массы на скорость, h — постоянная Планка.

Другое важное свойство электрона связано с его микроскопичностью. Представим себе, что мы хотим определить положение электрона. Для этого необходимо чем-то на него подействовать, так как любое измерение требует взаимодействия с измеряемым объектом. Например, для измерения глубины океана надо послать в сторону дна ультразвуковой сигнал и измерить время, через которое сигнал отразится от дна и вернется обратно. Точно так же для определения положения электрона надо послать в его сторону какой-то сигнал и посмотреть, как изменится этот сигнал после действия на электрон.

Принципиальная разница между электроном и морским дном состоит в том, что положение морского дна не изменяется от того, что мы на него подействовали, т. е. измерение является «невозмущающим». В то же время, электрон — микроскопический объект, он очень маленький, а экспериментатор — «большой», и невозможно так измерить скорость или положение электрона, чтобы тот не изменился. Чем точнее мы производим изме-

рение, связанное с электроном, тем сильнее наше воздействие на него, и тем сильнее свойства электрона меняются после измерения.

Это важное свойство справедливо для всех микрочастиц и выражается принципом неопределенности Гейзенберга: у квантовых объектов невозможно одновременно точно измерить координату и импульс. Чем точнее мы измеряем импульс, тем больше неопределенность в координате, и наоборот. Математическим выражением этого принципа служит соотношение Гейзенберга

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2},$$

где Δx — погрешность измерения координаты, Δp — погрешность измерения импульса,

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

— постоянная Планка с чертой.

Невозможность точно измерить и координату, и скорость означает, что движение квантовых частиц нельзя описывать с помощью траекторий, ведь траектория позволяет определить точное положение частицы и ее скорость в любой момент времени. Но если очень точно измерить координату электрона в некоторый момент, то после этого измерения в следующий момент он может оказаться где угодно.

Что же предлагает квантовая механика взамен траекторий, на которых базируется классическое описание движения? Самое большее из того, что позволяет квантовая механика, — это рассчитать вероятность того или иного события, например обнаружения частицы в некоторой области. Квантовомеханическое описание всегда имеет вероятностный характер.

Рассмотрим такую ситуацию. Пусть квантовая механика говорит о том, что вероятность нахождения электрона вблизи ядра атома равна 90%. Возьмем 1 000 совершенно одинаковых атомов и попробуем измерить положение электрона в них. Примерно в 900 атомах мы обнаружим электрон вблизи ядра, а в 100 атомах его там не будет, хотя все атомы неотличимы друг от друга. Это основное отличие квантовой механики от классической.

3.2. Математический аппарат квантовой механики

Когда человек не понимает проблему, он пишет много формул, а когда наконец поймет, в чем дело, остается в лучшем случае две формулы.

А. Пуанкаре

Математический аппарат квантовой механики очень красив, но сложен, поэтому мы ограничимся только самыми первоначальными сведениями о нем.

Состояние любой квантовомеханической системы (далее будем говорить о частице) описывается волновой функцией $\Psi(x)$, где x обозначает координаты системы. Квадрат модуля этой функции $|\Psi(x)|^2$ представляет собой плотность вероятности. Эта функция позволяет рассчитать вероятность нахождения частицы в любой области (x_1, x_2) :

$$p(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} |\Psi(x)|^2 dx.$$

Вероятность того, что частица хоть где-нибудь находится, равна 1, поэтому интеграл по всем возможным значениям x тоже равен 1:

$$\int_{\substack{\text{вся} \\ \text{область}}} |\Psi(x)|^2 dx = 1.$$

Говорят, что волновые функции «нормированы на единицу»^{*)}.

Некоторые волновые функции могут принимать мнимые значения, но квадрат их модуля в любом случае неотрицателен, поэтому вероятностное описание применимо и в этом случае.

Физическим величинам в квантовой механике соответствуют «операторы». Оператор — это математический объект, который действует на функции. Например, оператор $\frac{d}{dx}$ при действии на любую функцию превращает ее в производную:

$$\frac{d}{dx} \cdot f(x) = f'(x),$$

^{*)} Некоторые волновые функции, например при свободном движении частиц, не удовлетворяют этому правилу. Их нормировка более сложная.

а действие оператора координаты \hat{x} сводится к умножению функции на x :

$$\hat{x} \cdot f(x) = xf(x).$$

Мы рассмотрим только три физические величины — координату x , импульс p и энергию E . Оператор координаты мы уже представили, оператор импульса имеет вид

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx},$$

т. е.

$$\hat{p}\Psi(x) = -i\hbar \frac{d\Psi}{dx} = -i\hbar\Psi'(x),$$

где $i = \sqrt{-1}$ — мнимая единица. Энергия частицы складывается из кинетической $\left(\frac{mV^2}{2} = \frac{p^2}{2m}\right)$ и потенциальной ($V(x)$) энергии:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x).$$

Оператор энергии называют оператором Гамильтона или гамильтонианом. Для одномерного движения он имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x).$$

Он играет основную роль в квантовой механике.

С помощью операторов физических величин и волновых функций, описывающих состояния квантовых систем, можно выразить экспериментально наблюдаемые величины. Это делается следующим образом. Если система находится в состоянии $\Psi(x)$ и в этом состоянии измеряется физическая величина A , то в результате большого числа измерений будет получено среднее значение \bar{A} , которое равно

$$\bar{A} = \int \Psi^*(x) \hat{A} \Psi(x) dx,$$

где звездочка обозначает комплексно сопряженную волновую функцию (см. гл. 1), а оператор \hat{A} соответствует величине A . Это выражение называют «средним значением оператора \hat{A} в состоянии $\Psi(x)$ ». При его расчете на волновую функцию $\Psi(x)$ действуют оператором \hat{A} , полученное выражение умножают на комплексно сопряженную функцию $\Psi^*(x)$

и интегрируют по всей области изменения переменной x . Это общий рецепт нахождения наблюдаемых значений любых физических величин.

При записи подобных выражений очень удобно использовать специальные обозначения, которые придумал английский физик П. Дирак. Он предложил обозначать волновые функции полуугловыми скобками: вместо $\Psi(x)$ писать $|\Psi\rangle$, комплексно сопряженную функцию $\Psi^*(x)$ обозначать $\langle\Psi|$, а при записи интегралов соединять эти знаки и вставлять между ними символ оператора. Запись среднего значения оператора тогда имеет вид

$$\bar{A} = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle,$$

а условие нормировки волновой функции выглядит так:

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1.$$

Для каждого квантовомеханического оператора существуют особые — так называемые «собственные функции». Действие оператора на его собственные функции сводится к умножению на число, которое называют «собственным значением»:

$$\hat{A}|\Psi\rangle = a|\Psi\rangle,$$

или, в обычных обозначениях,

$$\hat{A}\Psi(x) = a\Psi(x).$$

Обычно каждому оператору соответствует бесконечно много собственных функций и собственных значений, поэтому их нумеруют натуральными или действительными числами: $a_1, a_2, \dots; \Psi_1(x), \Psi_2(x), \dots$:

$$\hat{A}|\Psi_n\rangle = a_n|\Psi_n\rangle.$$

В собственном состоянии среднее значение оператора всегда равно его собственному значению:

$$\bar{A} = \langle\Psi_n|\hat{A}|\Psi_n\rangle = \langle\Psi_n|a_n|\Psi_n\rangle = a_n\langle\Psi_n|\Psi_n\rangle = a_n.$$

Один из основных законов квантовой механики утверждает, что все стационарные состояния любой квантовомеханической системы описываются собственными функциями оператора энергии:

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle.$$

Подставляя сюда выражение для оператора энергии, получаем основное уравнение квантовой механики — *уравнение Шрёдингера*^{*)}:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi_n(x)}{dx^2} + V(x) \Psi(x) = E_n \Psi_n(x).$$

Решая это уравнение, можно найти волновые функции, описывающие собственные состояния данной квантовой системы, и соответствующие им значения энергии.

Наряду с собственными состояниями возможны так называемые «смешанные» состояния, в которых неизвестны точные характеристики системы. Одна и та же величина, например энергия смешанных состояний, при измерениях может принимать разные значения. Волновые функции смешанных состояний представляют собой суммы или разности функций чистых состояний, умноженные на некоторые числа. Так, если перемешаны всего два состояния — $|\Psi_1\rangle$ и $|\Psi_2\rangle$, то волновая функция смешанного состояния имеет вид

$$|\Psi\rangle = c_1 |\Psi_1\rangle + c_2 |\Psi_2\rangle,$$

где весовые коэффициенты c_1 и c_2 связаны условием нормировки: $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$. Вероятность того, что при измерении такая система окажется в состоянии 1, равна $|c_1|^2$, а в состоянии 2 — $|c_2|^2$. Среднее значение энергии смешанного состояния также выражается через весовые коэффициенты:

$$\bar{E} = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2.$$

3.3. Простейшие модели квантовой механики

Применим изложенные выше принципы и соотношения квантовой механики к некоторым простым моделям, используемым в химии. Основное внимание в этих моделях надо обратить на уровни энергии, так как их можно определить экспериментально. По закону сохранения энергии при переходе с одного уровня на другой возможно поглощение или испускание светового излучения (рис. 2.4), если энергия кванта света равна разности между этими уровнями:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1,$$

^{*)} Здесь оно записано для простейшего — одномерного — случая.

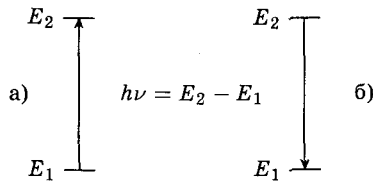


Рис. 2.4. а) Поглощение, б) испускание света при переходах между уровнями энергии

где h — постоянная Планка, ν — частота света. При переходе с более низкого на более высокий уровень свет поглощается, в обратном переходе — испускается. Если энергия уровней дана в расчете на моль молекул, то и квантов света тоже должен быть один моль:

$$N_A h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$$

($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ — постоянная Авогадро). Длина волны света λ связана с его частотой: $\lambda = \frac{c}{\nu}$, где $c = 3,00 \cdot 10^8$ м/с — скорость света. При переходе с одного уровня энергии на другой испускается или поглощается свет длиной волны

$$\lambda = \frac{hcN_A}{\Delta E}.$$

Измеряя длины волн различных переходов, можно определить уровни энергии в изучаемой системе. На этом основаны все спектроскопические методы.

3.3.1. Одномерное свободное движение. При свободном движении на частицу не действуют никакие силы, поэтому потенциальная энергия равна 0. Энергетический спектр непрерывный: энергия может принимать любые положительные значения. Уравнение Шрёдингера, соответствующее энергии E ,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi_E(x)}{dx^2} = E \Psi_E(x),$$

имеет (ненормированные) решения

$$\Psi_E(x) = e^{\pm \frac{i}{\hbar} px},$$

где $p = \sqrt{2mE}$ — импульс частицы. Знаки «+» и «-» соответствуют движению в противоположные стороны. Волновые

функции $\Psi_E(x)$ являются собственными для оператора импульса (проверьте это и найдите собственное значение).

3.3.2. Частица в одномерном ящике. Для описания локализованных в пространстве частиц в химии и физике часто используют модель ящика с бесконечно высокими стенками. Пусть масса частицы равна m , а ширина ящика — L . Частица движется свободно внутри ящика. Уравнение Шрёдингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = E\Psi(x).$$

Это уравнение выглядит точно так же, как и для неограниченного свободного движения, но есть одно важное отличие. Благодаря тому, что стенки ящика бесконечно высокие, частица не может проникнуть за них, поэтому волновая функция должна быть равна 0 на границах:

$$\Psi_n(0) = \Psi_n(L) = 0.$$

Эти граничные условия могут быть выполнены не при любых значениях энергии, а только при некоторых. Это означает, что энергетический спектр дискретный. Он имеет вид

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2},$$

где $\hbar = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $n = 1, 2, \dots, \infty$ — номер энергетического уровня (квантовое число). Состояние частицы с наименьшей энергией, в данном случае с $n = 1$, называется основным состоянием. Все остальные состояния являются возбужденными: значение $n = 2$ отвечает первому возбужденному состоянию, $n = 3$ — второму возбужденному и т. д. Каждому уровню соответствует волновая функция, имеющая вид стоячей волны (рис. 2.5):

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right).$$

Эту модель можно применять к таким разным объектам, как нуклоны в ядре атома, ядра в молекуле водорода, π -электроны в молекулах бутадиена и органических красителей.

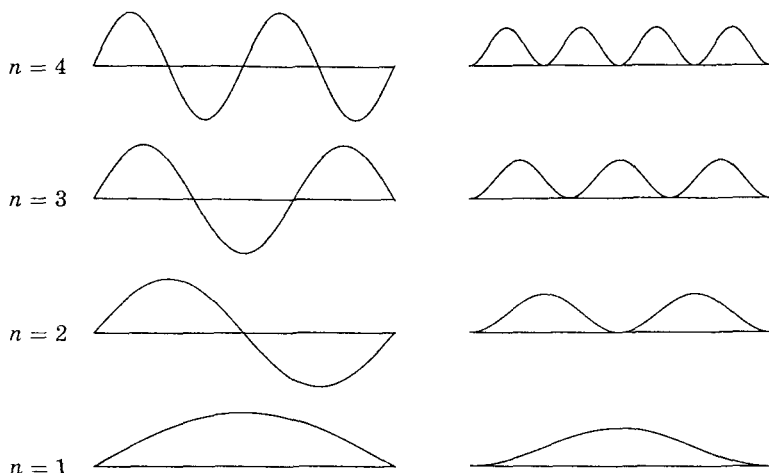


Рис. 2.5. Волновые функции и плотности вероятности для частицы в ящике

3.3.3. Частица в двумерном ящике. Задача о свободном движении в двумерном прямоугольном ящике с размерами $L_x \times L_y$ решается точно так же, как и в одномерном случае. Уравнение Шрёдингера теперь содержит две координаты:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial y^2} \right) = E \Psi(x, y).$$

Граничные условия приводят к квантованию уровней энергии, которые характеризуются уже не одним, а двумя квантовыми числами — по одному на каждую координату:

$$E_{n_x, n_y} = E_{n_x} + E_{n_y} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right).$$

Если $L_x = L_y$, ящик становится квадратным. В такой системе разные уровни могут иметь одно и то же значение энергии, например $E_{2,1} = E_{1,2}$. Такие уровни называют вырожденными.

Волновые функции частицы в двумерном ящике также характеризуются двумя квантовыми числами и представляют собой произведение одномерных волновых функций (рис. 2.6):

$$\Psi_{n_x, n_y}(x, y) = \Psi_{n_x}(x) \cdot \Psi_{n_y}(y) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin\left(\frac{\pi n_x x}{L_x}\right) \sin\left(\frac{\pi n_y y}{L_y}\right).$$

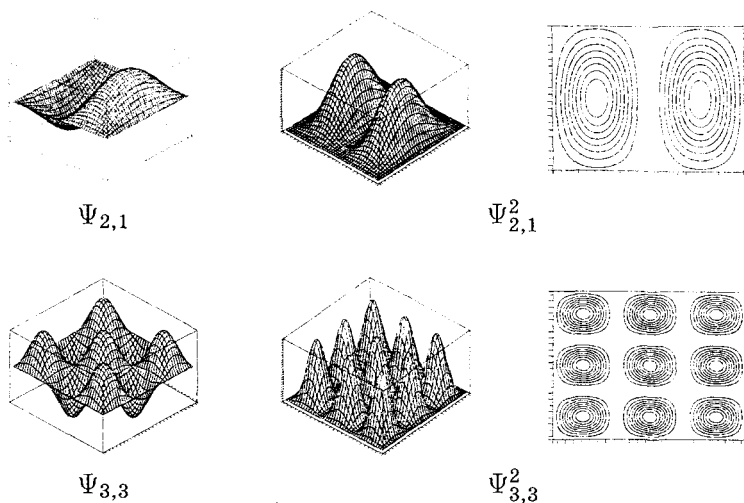


Рис. 2.6. Волновые функции и плотности вероятности для частицы в двумерном ящике

Таким образом, движение по каждой координате происходит независимо от другой.

Модель электрона в двумерной потенциальной яме может быть применена для описания объемных простетических групп различных белков. Например, гем молекулы гемоглобина в первом приближении может быть представлен как квадратная потенциальная яма, которая ограничивает π -электроны.

3.3.4. Частица на окружности радиуса r . При свободном движении (вращении) по окружности постоянного радиуса r координатой является угол поворота φ . Энергия, как и в ящике, квантована. Это происходит из-за того, что все волновые функции должны быть непрерывными: при вращении на угол 360° они не изменяют своего значения, т. е.

$$\Psi_n(\varphi + 2\pi) = \Psi_n(\varphi).$$

Мы не будем записывать угловое уравнение Шрёдингера, а сразу приведем результат его решения. Уровни энергии имеют вид

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2mr^2},$$

где $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ — вращательное квантовое число. Им соответствуют волновые функции

$$\Psi_n(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\{\pm in\varphi\}.$$

Все уровни энергии, кроме нулевого, двукратно вырождены: одному и тому же значению энергии соответствуют два уровня (на одном из них движение — по часовой стрелке, а на другом — против). Основной уровень энергии невырожден, он единственный.

Пример 1. Молекула водорода как ящик. Используя модель одномерного ящика, оцените следующие величины:

- 1) размер области движения электрона в молекуле H_2 ;
- 2) амплитуду колебаний атомов водорода в молекуле H_2 .

Сравните полученные результаты с межъядерным расстоянием $r(\text{H}-\text{H}) = 0,0741$ нм и объясните отличия.

Необходимые данные: разность энергий между первым возбужденным и основным электронным состоянием молекулы H_2 —

$$\Delta E = 1\,080 \text{ кДж/моль};$$

частота колебаний атомов водорода в молекуле H_2 —

$$\nu = 1,32 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}.$$

Решение. 1) Разность в энергиях двух электронных состояний молекулы водорода дана в расчете на один моль, поэтому

$$\Delta E = N_A(E_2 - E_1) = \frac{3N_A h^2}{8mL^2},$$

откуда следует, что

$$\begin{aligned} L &= \sqrt{\frac{3N_A h^2}{8m\Delta E}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (6,63 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 1,08 \cdot 10^6}} = \\ &= 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,32 \text{ нм}. \end{aligned}$$

Размер области движения электронов в молекуле H_2 более чем в 4 раза превышает межъядерное расстояние $r(\text{H}-\text{H})$. Это свидетельствует о том, что некоторая часть электронной плотности находится в пространстве за ядрами.

2) Энергию колебаний атомов в H_2 в расчете на одну молекулу находим по частоте:

$$E = h\nu = E_1 = \frac{h^2}{8mL^2},$$

где $m = 1,008$ а. е. м. — масса атома водорода. Из этой формулы можно найти размер области колебаний атома водорода:

$$L = \sqrt{\frac{h}{8m\nu}} = \sqrt{\frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot \frac{1,008 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 1,32 \cdot 10^{14}}} = 1,9 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,019 \text{ нм.}$$

Амплитуда колебаний составляет половину этой величины, т. е. около 0,01 нм. Это означает, что каждый атом водорода отклоняется от равновесного положения примерно на 13 % межъядерного расстояния, которое равно 0,074 нм.

Ответы. 1) 0,32 нм. 2) 0,019 нм.

Пример 2. Молекула бутадиена как ящик с электронами. Модель одномерного ящика можно использовать для описания π -электронов в молекуле бутадиена-1,3.

1. Изобразите распределение π -электронов по энергетическим уровням в молекуле бутадиена. Какое значение квантового числа n имеет высший заполненный уровень в основном электронном состоянии C_4H_6 ? Сколько неспаренных электронов должна иметь молекула C_4H_6 в соответствии с этой моделью?

2. Рассчитайте размер области движения π -электронов в молекуле C_4H_6 , если известно, что при переходе одного электрона с высшего заполненного на низший свободный уровень молекула поглощает свет с длиной волны 210 нм. Сравните полученное значение с размерами молекулы (сумма длин связей углерод—углерод в бутадиене равна 0,420 нм) и объясните различие.

3. Энергия сопряжения в молекуле бутадиена составляет около 5 % от энергии π -электронной системы. Это означает, что энергия π -электронов в гипотетической молекуле с изолированными двойными связями на 5 % больше, чем в сопряженной системе связей бутадиена. Предположим, что все двойные связи описываются одинаковыми ящиками ширины W . Найдите W .

Решение. 1. Электронные уровни энергии молекулы бутадиена имеют вид

$$\Delta E = hc/\lambda \begin{cases} - E_3 \\ \uparrow\downarrow E_2 \\ \uparrow\downarrow E_1 \end{cases}$$

Четыре электрона занимают два низших уровня энергии. На каждом уровне по принципу Паули может находиться два электрона. Высший заполненный уровень в основном состоянии имеет квантовое число $n = 2$, неспаренных электронов в этом состоянии нет.

2. Низший свободный уровень имеет квантовое число $n = 3$. Разница в энергии между этим уровнем и высшим заполненным равна энергии кванта света:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \frac{h^2}{8mL^2} (3^2 - 2^2) = \frac{hc}{\lambda},$$

откуда следует, что

$$L = \sqrt{\frac{5h\lambda}{8mc}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 210 \cdot 10^{-9}}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 3,00 \cdot 10^8}} = 5,64 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,564 \text{ нм}.$$

Полученное значение на одну треть превышает сумму длин углерод-углеродных связей в бутадиене:

$$0,136 + 0,148 + 0,136 = 0,420 \text{ нм}.$$

Это можно объяснить тем, что некоторая часть π -электронной плотности находится в пространстве за ядрами, т. е. за пределами углеродного скелета.

3. В молекуле бутадиена два электрона находятся на первом уровне, а два электрона — на втором. Общая энергия π -электронной системы:

$$E_\pi = 2E_1 + 2E_2 = 2 \frac{h^2}{8mL^2} (1^2 + 2^2) = 10 \frac{h^2}{8mL^2}.$$

В гипотетической молекуле с изолированными двойными связями 4 электрона находятся в двух одинаковых ящиках, при-

чем все они — на первом энергетическом уровне:

$$E_{\text{изол}} = 4E_1 = 4 \frac{h^2 \cdot 1^2}{8mW^2}.$$

По условию

$$E_{\text{изол}} = 1,05 \cdot E_{\pi},$$

откуда следует, что

$$W = L \cdot \sqrt{\frac{4}{1,05 \cdot 10}} = 0,348 \text{ нм}.$$

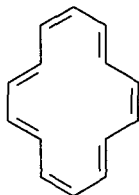
Ответы. 2. 0,564 нм. 3. 0,348 нм.

Пример 3 (Менделеевская олимпиада, 2003). Квантовые окружности. Для описания π -электронных состояний молекулы бензола можно использовать модель свободных электронов, движущихся по окружности радиуса r .

1. Изобразите распределение π -электронов по энергетическим уровням в молекуле бензола (используйте те же принципы, что и при заполнении атомных орбиталей). Какое значение квантового числа n имеет высший заполненный уровень в основном электронном состоянии C_6H_6 ? Сколько неспаренных электронов должна иметь молекула C_6H_6 в соответствии с этой моделью?

2. Рассчитайте радиус движения π -электронов в молекуле C_6H_6 , если известно, что разница в энергии между высшим заполненным уровнем и низшим свободным уровнем составляет 600 кДж/моль. Определите длину связи $C-C$, если предположить, что σ -скелет бензола вписан в окружность, по которой движутся электроны.

3. [14] Аннулен — циклическое соединение с сопряженной системой связей, которое имеет плоскую структуру:



Определите молекулярную формулу этого соединения и число π -электронов в сопряженной системе связей. Можно ли считать это соединение ароматическим?

К π -электронной системе [14]аннулена можно применить модель движения по окружности, если считать, что длина окружности равна сумме длин связей $C\div C$. Используя длину связи $C\div C$, рассчитанную в п. 2, определите разницу в энергии (в кДж/моль) между высшим заполненным и низшим свободным уровнями [14]аннулена.

Решение. 1. В соответствии с моделью квантовой окружности электронные уровни энергии молекулы бензола имеют вид

$$600 \text{ кДж/моль} \left\{ \begin{array}{l} - \quad - \quad E_2 \\ \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad E_1 \\ \uparrow\downarrow \quad E_0 \end{array} \right.$$

Шесть электронов бензола занимают три низших уровня энергии. На каждом уровне по принципу Паули может находиться два электрона. Высший заполненный уровень в основном состоянии имеет квантовое число $n = 1$, неспаренных электронов в этом состоянии нет.

2. Низший свободный уровень имеет квантовое число $n = 2$. Разница в энергии между этим уровнем и высшим заполненным равна (в расчете на 1 моль)

$$\Delta E = N_A(E_2 - E_1) = \frac{N_A \hbar^2}{2mr^2} (2^2 - 1^2) = 600 \text{ кДж/моль},$$

откуда следует, что

$$r = \sqrt{\frac{3N_A \hbar^2}{2m\Delta E}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (1,05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 600\,000}} = 1,35 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,135 \text{ нм}.$$

Если правильный шестиугольник вписан в окружность, то его сторона равна радиусу этой окружности, т. е. длина связи $C\div C$ равна 0,135 нм (истинное значение 0,139 нм).

3. Формула [14]аннулена — $C_{14}H_{14}$. Сопряженная система связей содержит 14π -электронов. Молекула ароматическая. Радиус окружности:

$$r = 14 \cdot \frac{0,135}{2\pi} = 0,301 \text{ нм}.$$

Четырнадцать π -электронов занимают уровни с нулевого по третий. Разница в энергии между высшим заполненным и низшим свободным уровнями равна

$$\Delta E = N_A(E_4 - E_3) = \frac{N_A \hbar^2}{2mr^2} (4^2 - 3^2) = 281 \text{ кДж/моль.}$$

Ответы. 2. 0,135 нм.

3. 281 кДж/моль.

Пример 4 (МХО, 2005, тренировочные сборы). Двумерный ящик. Молекула вещества X содержит 10 π -электронов. Для описания ее электронных свойств можно использовать модель двумерного ящика с размерами 0,8 нм \times 0,4 нм.

1. Изобразите диаграмму заполненных энергетических уровней с указанием квантовых чисел n_x , n_y .

2. В основном электронном состоянии молекула X

- а) парамагнитна; б) диамагнитна.

Обведите правильное утверждение.

3. Рассчитайте максимальную длину волны света (нм), который может привести к переходу X из основного электронного состояния в первое возбужденное.

4. Сколько максимумов имеет плотность вероятности в высшей(их) заполненной(ых) орбитали(ях)?

Введем координаты следующим образом:

$$0 \leq x \leq 0,8 \text{ нм,}$$

$$0 \leq y \leq 0,4 \text{ нм.}$$

5. Что собой представляют узлы волновой(ых) функции(й) высшего(их) заполненной(ых) уровня(ей)? Опишите их форму и приведите соответствующие уравнения.

6. Изобразите (качественно) сечения волновой функции низшего вакантного уровня вдоль линий:

а) $y = 0,1$ нм;

б) $y = 0,2$ нм.

7. Рассчитайте дисперсии скорости электрона ($v = \frac{p}{m}$) по координатам x и y на низшем энергетическом уровне.

Решение. 1.

$$\uparrow 4, 1 \quad \uparrow 2, 2$$

$$\uparrow\downarrow 1, 2$$

$$\uparrow\downarrow 3, 1$$

$$\uparrow\downarrow 2, 1$$

$$\uparrow\downarrow 1, 1$$

2. Молекула парамагнитна, так как содержит два неспаренных электрона (правило Хунда).

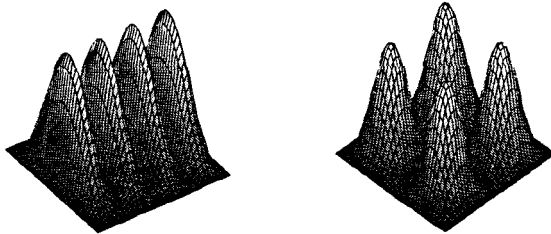
3. Низший свободный уровень энергии характеризуется квантовыми числами (3, 2). Энергия перехода равна

$$\begin{aligned} \Delta E = E_{3,2} - E_{2,2} &= \frac{h^2}{8m_l^2} (3^2 - 2^2) = \frac{(6,63 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 5}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot (0,8 \cdot 10^{-9})^2} = \\ &= 4,71 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Длина волны перехода равна

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{4,71 \cdot 10^{-19}} = 4,22 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 422 \text{ нм.}$$

4. Имеются два высших заполненных уровня: (4,1) и (2,2). Им соответствуют плотности вероятности



$$|\Psi_{4,1}|^2 - 4 \text{ максимума} \quad |\Psi_{2,2}|^2 - 4 \text{ максимума}$$

5. Узлы — это области, в которых волновая функция равна 0.

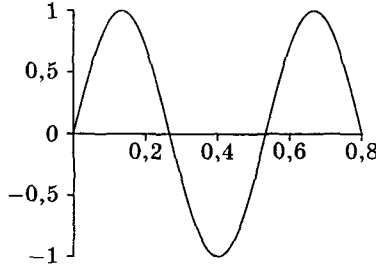
Волновая функция $\Psi_{4,1}(x, y)$ — 3 линии: $x = 0,2$, $x = 0,4$, $x = 0,6$.

Волновая функция $\Psi_{2,2}(x, y)$ — 2 линии: $x = 0,4$, $y = 0,2$.

6. Низший вакантный уровень — (3, 2):

$$\Psi_{3,2}(x, y) \sim \sin\left(\frac{3\pi x}{0,8}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{0,4}\right);$$

$$\Psi_{3,2}(x, y = 0,1) \sim \sin\left(\frac{3\pi x}{0,8}\right) \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = \sin\left(\frac{3\pi x}{0,8}\right);$$



$$\Psi_{3,2}(x, y = 0,2) \sim \sin\left(\frac{3\pi x}{0,8}\right) \sin(\pi) = 0 \text{ — это узел.}$$

Волновая функция тождественно равна 0.

7. Найдем среднее значение скорости:

$$\langle v_x \rangle = -\frac{i\hbar}{m} \int_0^{l_x} \Psi(x) \Psi'(x) dx = -\frac{i\hbar}{2m} \Psi^2(x) \Big|_0^{l_x} = 0.$$

Вклад каждой координаты в полную энергию равен кинетической энергии по данной координате:

$$E_{n_x} = \frac{\hbar^2 n_x^2}{8ml_x^2} = \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2},$$

откуда следует, что $\langle v_x^2 \rangle = \frac{\hbar^2 n_x^2}{4m^2 l_x^2}$:

$$\Delta v_x = (\langle v_x^2 \rangle - \langle v_x \rangle^2)^{1/2} = \frac{\hbar n_x}{2ml_x}.$$

Для низшего энергетического уровня $n_x = 1$ имеем

$$\Delta v_x = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 1}{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 0,8 \cdot 10^{-9}} = 4,55 \cdot 10^5 \text{ м/с} = 455 \text{ км/с.}$$

Аналогично для $n_y = 1$ получаем

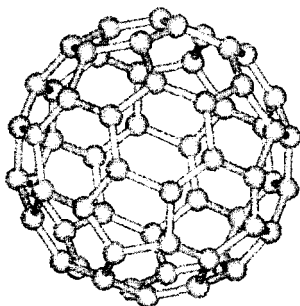
$$\Delta v_y = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 1}{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 0,4 \cdot 10^{-9}} = 9,10 \cdot 10^5 \text{ м/с} = 910 \text{ км/с.}$$

Ответы. 3. 422 нм.

4. 4 максимума.

7. 455 км/с и 910 км/с.

Пример 5 (МХО, 1996, Москва). Квантовая сфера. Молекула фуллерена C_{60} представляет собой геометрическую фигуру, называемую икосаэдром. В каждой вершине икосаэдра находится атом углерода, связанный с тремя другими атомами с помощью σ -связей:



Для описания π -электронных состояний этой молекулы используют модель свободных электронов, движущихся по сфере радиуса r . В рамках этой модели уровни энергии описываются выражением

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2mr^2} L(L+1),$$

где $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг — масса электрона, L — орбитальное квантовое число ($L = 0, 1, 2, \dots$). Для каждого L существуют $2L + 1$ уровней с одинаковой энергией.

1. Сколько π -электронов имеет молекула C_{60} ?
2. Какое значение квантового числа L имеет высший заполненный уровень в основном состоянии C_{60} ?
3. Сколько неспаренных электронов должна иметь молекула C_{60} в соответствии с этой моделью?
4. Рассчитайте радиус молекулы C_{60} , если известно, что разница в энергии между двумя высшими заполненными уровнями составляет 296 кДж/моль.
5. Известно, что в основном состоянии C_{60} не имеет неспаренных электронов. Для того чтобы объяснить этот факт, необ-

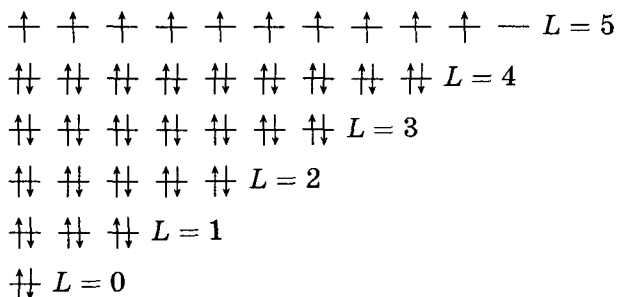
ходимо учесть, что молекула является не сферой, а икосаэдром. В икосаэдре уровни энергии с квантовым числом $L > 2$ расщепляются на группы, содержащие 1, 3, 4 или 5 уровней с одинаковой энергией.

На какие группы расщепляется уровень с $L = 5$, если известно, что при этом не образуется одиночных уровней?

6. С учетом расщепления определите число неспаренных электронов в основном состоянии молекул K_3C_{60} и K_6C_{60} .

Решение. 1. Три из четырех валентных электронов каждого атома углерода участвуют в образовании σ -связей, оставшийся электрон входит в π -электронную систему; всего 60 π -электронов.

2. Нарисуем схему энергетических уровней:



Высший заполненный уровень имеет квантовое число $L = 5$.

3. В соответствии с правилом Хунда данная модель предсказывает наличие 10 неспаренных электронов на уровне с $L = 5$.

4. Высшие заполненные уровни: $L = 4$ и $L = 5$. Разница в энергии между ними в расчете на один моль равна

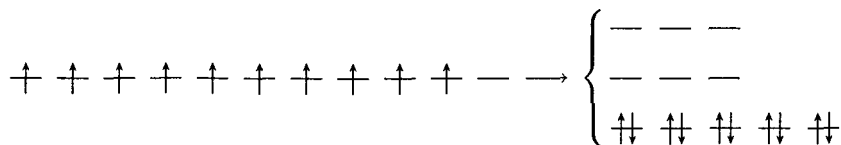
$$\Delta E = (E_5 - E_4) \cdot N_A = \left(\frac{\hbar^2}{2mr^2} (5 \cdot (5+1) - 4 \cdot (4+1)) \right) \cdot N_A = \frac{5\hbar^2}{mr^2} \cdot N_A,$$

откуда следует, что

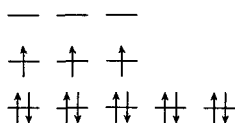
$$r = \sqrt{\frac{5\hbar^2 N_A}{m\Delta E}} = \sqrt{\frac{5 \cdot (1,05 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 296\,000}} = 0,351 \text{ нм}.$$

5. Уровень с $L = 5$ (11 орбиталей) может расщепиться двумя способами: $4+4+3$ или $5+3+3$. По условию, однако, молекула C_{60} не имеет неспаренных электронов, а на уровне с $L = 5$ находится 10 электронов. Следовательно, высший заполненный уровень должен содержать 5 орбиталей. Таким образом,

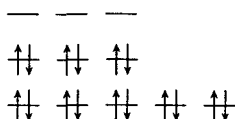
расщепление уровня с $L = 5$ можно представить следующим образом:



6. а) Три атома калия в молекуле K_3C_{60} добавляют три электрона в систему π -электронов. По правилу Хунда эти три электрона неспаренные:



б) Шесть атомов калия в молекуле K_6C_{60} добавляют шесть электронов в систему π -электронов. В этой молекуле нет неспаренных электронов:



О т в е т ы.

1. 60.

3. 10.

6. 3; 0.

2. $L = 5$.

4. 0,351 нм.

Пример 6 (МХО, 2005, тренировочные сборы). Найдите произведение неопределенностей для частицы массой m , находящейся в n -м собственном состоянии в бесконечно глубокой потенциальной яме шириной l .

Р е ш е н и е. Нормированная волновая функция имеет вид

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{l}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{\pi nx}{l}\right).$$

В силу симметрии волновых функций относительно центра ямы

$$\langle x \rangle = \int_0^l x \Psi^2(x) dx = \frac{2}{l} \int_0^l x \sin^2\left(\frac{\pi nx}{l}\right) dx = \frac{l}{2}$$

для любых n .

Среднее значение квадрата координаты уже зависит от номера уровня:

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^l x^2 \Psi^2(x) dx = \frac{2}{l} \int_0^l x^2 \sin^2\left(\frac{\pi n x}{l}\right) dx = \frac{l^2}{3} - \frac{l^2}{2\pi^2 n^2}.$$

Из-за того что функция $\Psi_n(x)$ действительна, среднее значение импульса равно 0:

$$\langle p \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \Psi'(x) dx = -\frac{1}{2} i\hbar \Psi^2(x) \Big|_0^l = 0.$$

Полная энергия частицы равна ее кинетической энергии:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8ml^2} = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m},$$

следовательно,

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle &= \frac{\hbar^2 n^2}{4l^2}, \\ \Delta x &= (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)^{\frac{1}{2}} = l \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2 n^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \\ \Delta p &= (\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{\hbar n}{2l}, \\ \Delta x \cdot \Delta p &= \frac{\hbar}{2} \left(\frac{n^2}{12} - \frac{1}{2\pi^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2 \right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

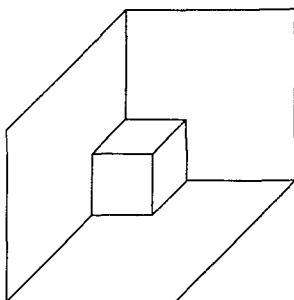
Минимальное произведение неопределенностей имеет основное состояние:

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{\pi^2}{3} - 2 \right)^{\frac{1}{2}} \approx \frac{\hbar}{2} \cdot 1,136.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Какие две формулы из этого параграфа кажутся вам наиболее важными?

2. Сколько разных изображений вы видите на следующем рисунке?



3. Для частицы, находящейся в одномерном ящике, постройте графики волновой функции $\Psi_5(x)$ и соответствующей плотности вероятности.

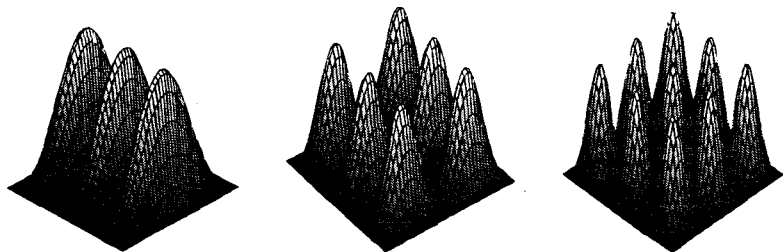
4. Не используя интегралы, найдите средние значения координаты и скорости частицы, находящейся на n -м энергетическом уровне в одномерном ящике с бесконечно высокими стенками.

Ответ. $\langle x \rangle = \frac{l}{2}$, $\langle v \rangle = 0$.

5. Для частицы в квадратном ящике найдите первый уровень, вырожденный: а) двукратно; б) трехкратно.

Ответы. а) $E_{1,2} = E_{2,1}$; б) $E_{1,7} = E_{7,1} = E_{5,5}$.

6. Дан вид плотности вероятности для частицы в двумерном ящике. Для каждого случая укажите квантовые числа n_x, n_y .



Ответы. а) 0; 2; б) 1; 2; в) 2; 2.

7. Частица свободно движется в квадратном ящике со стороной 1. Опишите узлы волновой функции в состоянии $n_x = 2$, $n_y = 4$.

8 (МХО, 2001, Индия). Уравнение Шрёдингера имеет фундаментальное свойство: граничные условия для волновой функции приводят к квантованию некоторых величин.

Пусть электрон массой m движется по оси x и заперт между точками с координатами $x = 0$ и $x = L$. Во всей этой области движение электрона свободное, на него не действуют никакие силы.

1. Напишите стационарное уравнение Шрёдингера для волновой функции электрона Ψ .

2. Какие из перечисленных функций могут быть волновыми функциями электрона в одномерном бесконечно высоком ящике:

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| а) e^{-kx} ; | в) $\sin kx$; |
| б) $\cos \frac{n\pi x}{L}$; | г) $\sin \frac{n\pi x}{L}$, |

где k — любое действительное число, а n — натуральное число?

3. Покажите, что волновым функциям из вопроса 2 соответствует энергия

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2}.$$

4. Изобразите графики волновых функций электрона в основном и в первых двух возбужденных состояниях. Какое число узлов (в области между $x = 0$ и $x = L$) имеет волновая функция с энергией E_n ?

5. Нормируйте волновую функцию основного состояния электрона. (Интеграл от квадрата модуля нормированной волновой функции по всему пространству должен быть равен единице.)

Ответ. 2. в), г).

9 (МХО, 1986, ГДР). Молекулы многих красителей можно рассматривать как одномерные ящики длиной l , содержащие k π -электронов.

1. Докажите, что наибольшая длина волны в спектре поглощения красителя связана с длиной ящика соотношением

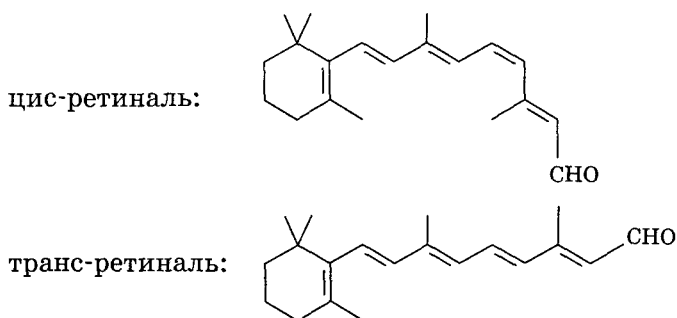
$$\lambda = \frac{8mcl^2}{h(k+1)}.$$

2. Пусть сопряженная система красителя включает N атомов углерода, а средняя длина связи в этой системе рав-

на *a*. Определите длину волны, соответствующую первому электронному переходу.

3. Рассчитайте минимальное число *N*, при котором наибольшая длина волны перехода попадет в видимую область, если $a = 0,142$ нм.

4. Хромофор ретиналь входит в состав мембраны фоторецепторов глаза.

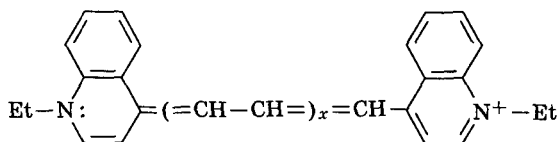


В этой молекуле фрагмент $C_7 - C_{12}$ плоский, остальные углы между связями и длины связей показаны на рисунке. Согласно модели частицы в ящике ретиналь должен поглощать при 213 нм. В действительности длина волны поглощения равна 308 нм. Объясните это различие.

5. В составе мембраны под влиянием белкового окружения ретиналь поглощает при 600 нм. Какие атомы входят в состав сопряженной системы в такой молекуле? Докажите это расчетом, определив длину ящика и число π -электронов.

Ответы. 3. $N = 10$. 5. $l = 1,54$ нм, $k = 12$.

10 (МХО, 1996, Москва). Молекулы полиметиновых красителей вида



содержат сопряженную систему двойных связей. Спектры поглощения этих веществ определяются переходами между различными уровнями энергии π -электронов. Для анализа спектров используют модель частицы в ящике, где длина ящика

принимается равной расстоянию между атомами азота:

$$L = b \cdot l + \gamma,$$

b — число связей в цепи между атомами азота, l — средняя длина связи в сопряженной системе, γ — поправочный параметр, который учитывает распространение π -электронной системы за пределы концевых атомов азота. Предполагается, что l и γ одинаковы для всех молекул данного ряда.

1. Для заданного x определите число π -электронов в сопряженной системе связей между атомами азота, общее число связей b и число занятых орбиталей N в основном состоянии молекулы.

2. Максимальной длине волны λ_{\max} в спектре (минимальной энергии перехода) соответствует переход электрона с высшей занятой орбитали основного состояния на низшую вакантную орбиталь. Получите общее выражение для λ_{\max} при заданном x .

3. Определите среднюю длину связи в сопряженных системах и значение поправочного параметра γ , если для первых двух молекул данного ряда $\lambda_{\max} = 592,2$ нм и $706,0$ нм.

4. Определите формулу красителя, для которого одна из линий в видимой части спектра соответствует длине волны $\lambda = 440,9$ нм.

Отв еты. 1. $(2x + 10)$ электронов; $b = 2x + 8$; $N = x + 5$.

$$2. \lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mc[(2x + 8) \cdot l + \gamma]^2}{h \cdot (2x + 11)}.$$

$$3. l = 0,1313 \text{ нм}, \gamma = 0,3540 \text{ нм}.$$

$$4. x = 3.$$

11 (МХО, 2005, Тайвань). Для описания π -электронов гема в молекуле гемоглобина можно использовать модель свободных электронов, движущихся в двумерном квадратном ящике.

1. Изобразите диаграмму первых 17 энергетических уровней.

2. Считая, что молекула содержит 26 π -электронов, определите, сколько электронов будет находиться на высших заполненных орбиталях в основном электронном состоянии.

3. Применив правило Хунда, определите, является ли данная система парамагнитной.

4. Свет поглощается молекулой, если его длина волны удовлетворяет соотношению $h\nu = \Delta E$. Найдите наибольшую длину волны света (в нм), который может привести к электронному возбуждению системы, если ширина ящика L составляет 1 нм.

Ответы. 2. 4. 3. Нет. 4. $\lambda = 660$ нм.

12. Электронные состояния [18]аннулена описываются моделью «частица на окружности». Средняя длина связи «углерод — углерод» равна 0,140 нм. Для электрона, находящегося на высшей заполненной орбитали:

а) напишите выражения для нормированной волновой функции $\Psi(\varphi)$ и плотности вероятности $|\Psi(\varphi)|^2$;

б) определите среднее значение скорости движения по окружности;

в) найдите среднее значение угловой координаты $\langle \varphi \rangle$;

г) рассчитайте наибольшую длину волны в электронном спектре.

Ответы. а) $\Psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\{\pm 4i\varphi\}$, $|\Psi(\varphi)|^2 = \frac{1}{2\pi}$;

б) $\langle v \rangle = 0$;

в) $\langle \varphi \rangle = \pi$; г) $\lambda_{\max} = 582$ нм.

13. Частица находится на n -м энергетическом уровне в одномерном ящике со стороной 1. Рассчитайте дисперсию импульса частицы. Существует ли состояние с минимальной дисперсией?

Ответ. $\Delta p = \frac{hn}{2l}$.

14. Используя соотношение неопределенностей, оцените минимально возможную энергию частицы в одномерном ящике. Указание: $\Delta x \sim l$, $\Delta p \sim p$.

Ответ. $E = \frac{p^2}{2m} > \frac{\hbar^2}{8ml^2}$.

§ 4. Электронные конфигурации атомов

Простейший из атомов — атом водорода. На его примере мы рассмотрим модели электронного строения атомов и покажем с помощью квантовой механики, как устроены уровни энергии и атомные орбитали и какие принципы используются для определения электронных конфигураций атомов.

4.1. Теория Бора атома водорода

Первая в истории науки квантовая модель — модель атома водорода — была предложена датским ученым Н. Бором в 1913 г., еще до открытия основных уравнений квантовой механики. Бор считал, что электрон равномерно вращается со скоростью V вокруг ядра атома с зарядом $+1$ (в единицах заряда электрона) по окружности радиуса r (рис. 2.7). Мы будем считать, что заряд ядра равен $+Z$, включив тем самым в рассмотрение не только атом водорода, но и водородоподобные ионы He^+ , Li^{2+} и т. д. Это поможет нам понять, как меняются энергии атомных орбиталей при увеличении заряда ядра вдоль периода Периодической системы.

Скорость электрона V и радиус орбиты r связаны законом Ньютона, согласно которому сила притяжения электрона к ядру равна центростремительной силе:

$$\frac{mV^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

(m — масса электрона, e — его заряд). Кроме этого соотношения Бор ввел дополнительное, квантовое условие, согласно которому момент импульса электрона, равный произведению

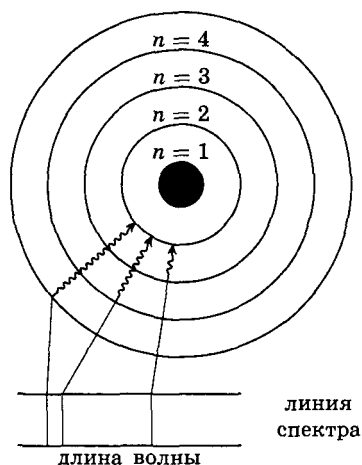


Рис. 2.7. Модель Бора атома водорода. Переход с одной орбиты на другую возможен только с поглощением или испусканием света

импульса на радиус орбиты, может принимать только дискретные значения:

$$mVr = n\hbar$$

(\hbar — постоянная Планка, $n = 1, 2, \dots, \infty$ — главное квантовое число).

Решая систему из двух уравнений, находим зависимость радиуса орбиты электрона и его скорости от квантового числа:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{mZe^2} = r_1 \frac{n^2}{Z},$$

$$V_n = \frac{Ze^2}{n\hbar} = V_1 \frac{Z}{n},$$

где $r_1 = 0,0529$ нм — радиус орбиты на первом энергетическом уровне (так называемый «боровский радиус») атома водорода,

$V_1 = 2190$ км/с — скорость электрона на первой орбите этого атома. Энергия электрона складывается из кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{mV^2}{2} - \frac{Ze^2}{r}.$$

Подставляя сюда выражения для скорости и радиуса, находим энергетический спектр водородоподобных атомов и ионов (рис. 2.8):

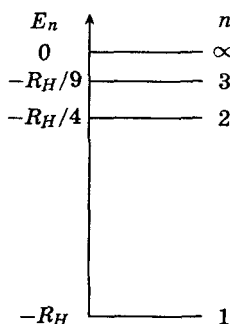


Рис. 2.8. Энергетический спектр атома водорода

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} =$$

$$= -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ эВ} = -1312 \frac{Z^2}{n^2} \text{ кДж/моль},$$

где $13,6$ эВ = 1312 кДж/моль — энергия ионизации атома водорода. Энергии всех уровней отрицательные: при $E > 0$ электрон теряет связь с ядром и атом ионизируется.

Согласно Бору, переход с одной орбиты на другую возможен только при испускании или поглощении света с длиной волны

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_n - E_m}{hc} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

где $R_H = 109678 \text{ см}^{-1}$ — постоянная Ридберга. Эта формула описывает все линии в спектре излучения и поглощения ато-

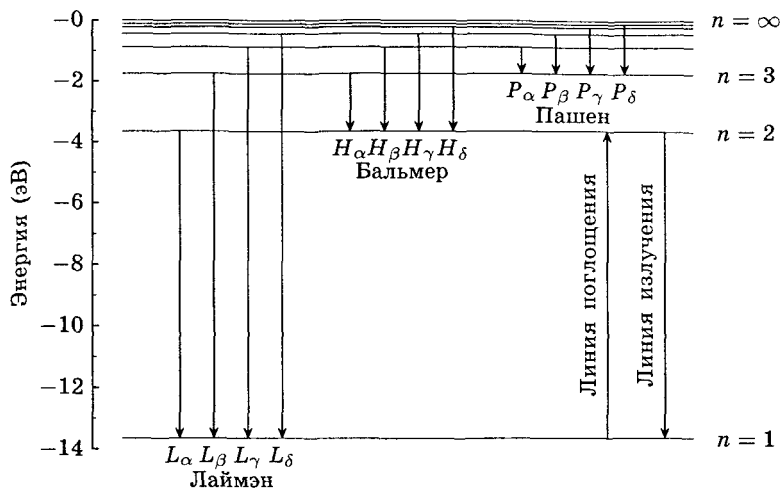


Рис. 2.9. Переходы между энергетическими уровнями атома водорода. Фамилии обозначают серии линий в спектре излучения (см. пример 1)

ма водорода (рис. 2.9, 2.10). Рассчитанные по ней значения блестяще совпали с экспериментальными данными, что послужило подтверждением гипотезы Бора о квантовании момента импульса.

Пример 1 (МХО, 2001, Индия). Атом водорода и молекула водорода. Длины волн в спектре атома водорода впервые были описаны швейцарским учителем Бальмером. Он предложил эмпирическую формулу для серии линий:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

1. Рассчитайте самую большую длину волны в \AA ($1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ м}$) в серии Бальмера для одноэлектронного иона гелия (He^+). При расчетах движением ядер можно пренебречь.

2. Формула, аналогичная формуле Бальмера, описывает серии спектральных линий в атоме водорода, которые наблюдаются при переходах с более высоких энергетических уровней на самый низкий (основной) энергетический уровень. Напишите эту формулу и с ее помощью определите энергию основного состояния атома водорода (в эВ).

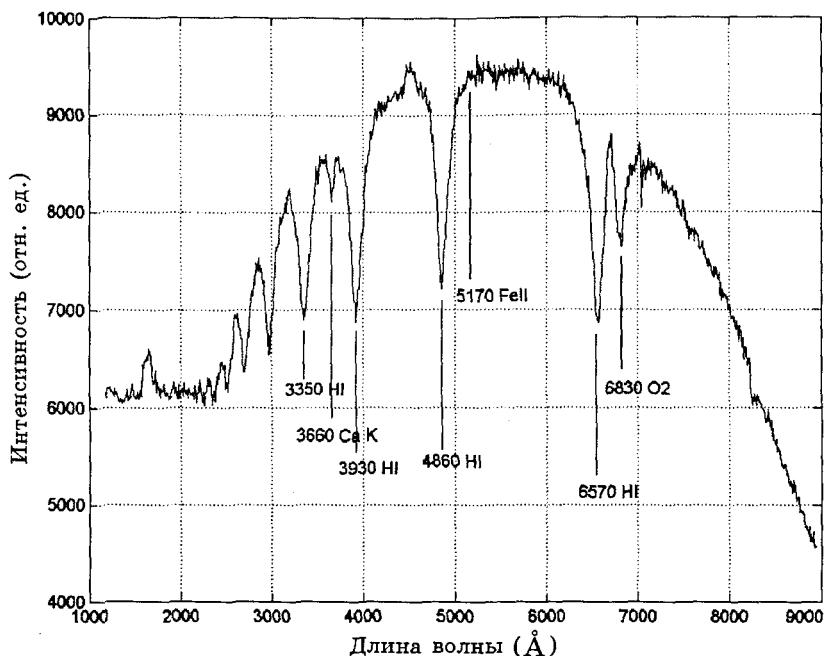


Рис. 2.10. Спектр излучения голубой звезды. На спектре видны линии атома водорода

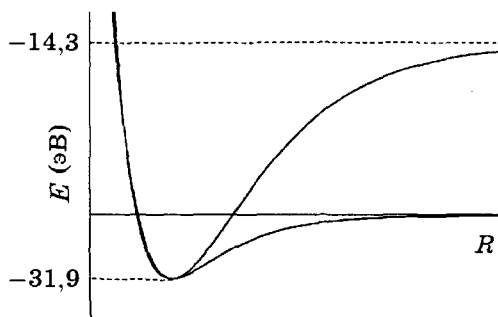
Атом мюония подобен атому водорода, в котором электрон заменен на более тяжелую отрицательную частицу — мюон. Масса мюона равна примерно 207 массам электрона, а заряд равен заряду электрона. Мюон неустойчив, но в данной задаче это не учитывается.

3. Рассчитайте энергию низшего (основного) состояния и радиус первой боровской орбиты атома мюония. Ядро можно считать неподвижным. Радиус первой боровской орбиты атома водорода (боровский радиус) $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$.

Молекула H_2 может диссоциировать по двум различным каналам:

- (1) $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$ (два атома водорода),
- (2) $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-$ (протон и гидрид-ион).

Зависимость энергии (E) молекулы H_2 от межъядерного расстояния (R) приведена на графике. Энергия молекул дана в той же шкале, что и энергия атомов.



4. Укажите, какому каналу диссоциации соответствует каждая кривая.

5. Определите значения (в эВ) энергии диссоциации (D_e) молекулы H_2 , соответствующие каждому каналу диссоциации. Исходя из приведенных данных рассчитайте изменение энергии для процесса $H^- \rightarrow H + e^-$.

6. Ион H^- — двухэлектронная частица. Считая, что формула Бора применима для каждого электрона при замене заряда ядра Z на эффективный заряд Z_{eff} , рассчитайте Z_{eff} для H^- .

Решение. 1. Наибольшая длина волны соответствует наименьшей разности энергий, т. е. переходу $n = 2 \rightarrow n = 3$. Для He^+ (заряд ядра +2)

$$\frac{1}{\lambda} = 4R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right), \quad \lambda = 164,11 \text{ нм.}$$

2. Искомая формула имеет вид

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots;$$

$$E = -hcR_H = -13,6 \text{ эВ.}$$

3. Энергия в данной модели прямо пропорциональна массе, а радиус обратно пропорционален массе. Энергия основного состояния мюония:

$$E_1 = -207 \cdot 13,6 = -2,82 \text{ кэВ;}$$

радиус первой боровской орбиты мюония:

$$r_1 = \frac{0,53}{207} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}.$$

4. Мелкая кривая — первый канал (диссоциация на атомы), глубокая кривая — второй канал (диссоциация на ионы).

5. Первый канал:

$$D_e = 2 \cdot (-13,6) - (-31,9) = 4,7 \text{ эВ}.$$

Второй канал:

$$D_e = (-14,3) - (-31,9) = 17,6 \text{ эВ}.$$

Сродство к электрону:

$$E(\text{H}) - E(\text{H}^-) = -13,6 - (-14,3) = 0,7 \text{ эВ}.$$

6. Энергия каждого электрона в H^- равна $13,6Z_{\text{eff}}^2$. Для вылета обоих электронов требуется 14,3 эВ:

$$2 \cdot 13,6Z_{\text{eff}}^2 = 14,3,$$

откуда следует, что $Z_{\text{eff}} = 0,73$.

Отвeты. 1. $\lambda = 164,11 \text{ нм}$.

2. $E_1 = -13,6 \text{ эВ}$.

3. $E_1 = -2,82 \text{ кэВ}$; $r_1 = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$.

5. Энергии диссоциации — 4,7 эВ и 17,6 эВ. Сродство к электрону: 0,7 эВ.

6. $Z_{\text{eff}} = 0,73$.

4.2. Квантовая механика атома водорода

В квантовой механике состояние электрона в атоме водорода описывается не траекторией, а волновой функцией, которую называют орбиталью. Для того чтобы найти орбитали и соответствующие им энергии, надо решить уравнение Шрёдингера. Волновая функция зависит от трех пространственных координат. Оператор Гамильтона включает операторы кинетической энергии и энергии притяжения электрона к ядру с зарядом +1:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}.$$

Уравнение Шрёдингера для функции $\Psi(x, y, z)$ с этим оператором имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z).$$

В декартовых координатах (x, y, z) решать данное уравнение неудобно, поэтому вместо них используют сферические координаты: расстояние до ядра r и два угла — θ, ϕ (рис. 2.11).

В сферических координатах это уравнение решается наиболее просто и приводит к следующим результатам. Каждая волновая функция (орбиталь) характеризуется тремя квантовыми числами — n (главным), l (орбитальным) и m (магнитным), которые подчиняются следующим правилам.

1. Главное квантовое число n определяет общую энергию электрона на данной орбитали (номер энергетического уровня). Оно может принимать любые целые значения начиная с единицы:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty.$$

Главное квантовое число ∞ означает, что электрон удаляется из атома и атом превращается в ион.

Совокупность всех орбиталей с одним и тем же значением n называют *энергетическим уровнем*, или *оболочкой*, или *слоем*. Уровни с номерами $n = 1, 2, 3, \dots$ называют К, L, M и далее по алфавиту. Уровень с номером n содержит n^2 орбиталей (максимальное число электронов — $2n^2$).

2. *Орбитальное квантовое число* l характеризует форму орбитали. При заданном главном квантовом числе n орбитальное квантовое число может принимать любые целые значения от

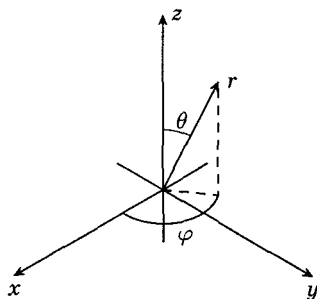


Рис. 2.11. Сферические координаты r, θ, ϕ

0 до $n - 1$:

$$l = 0, 1, \dots, n - 1,$$

всего n разных значений.

Орбитали с $l = 0$ называют s -орбиталями, с $l = 1$ — p -орбиталями, с $l = 2$ — d -орбиталями, с $l = 3$ — f -орбиталями. Орбитали с более высокими значениями l обозначают в алфавитном порядке: g ($l = 4$), h ($l = 5$) и т. д.

Совокупность всех орбиталей с одинаковыми значениями n и l называют *подуровнем*, например $3s$ -подуровень, $4p$ -подуровень и т. д. Подуровень с квантовым числом l содержит $2l + 1$ орбиталей (максимальное число электронов $4l + 2$).

Магнитное квантовое число m характеризует ориентацию орбитали в пространстве. При заданном числе l оно может принимать любые целые значения $-l$ до $+l$, включая 0:

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l,$$

всего $2l + 1$ значение.

Все волновые функции представляют собой произведение двух частей — радиальной, зависящей только от r , и угловой, зависящей от θ , ϕ , причем каждая из частей зависит от двух квантовых чисел:

$$\Psi_{nlm}(x, y, z) \rightarrow \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Радиальная плотность вероятности выражается через квадрат модуля радиальной части волновой функции:

$$\rho(r) = 4\pi r^2 R_{nl}^2(r).$$

С помощью плотности вероятности выражается условие нормировки радиальной волновой функции:

$$\int_0^{\infty} \rho(r) dr = 1.$$

Расстояние, при котором плотность вероятности имеет максимум, называют наиболее вероятным для данной орбитали. Среднее расстояние от электрона до ядра рассчитывают по формуле

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} r \rho(r) dr.$$

Таблица 2.2

Радиальные волновые функции

Орби- таль	Квантовые числа n, l	Число узлов $n - l - 1$	$R_{nl}(r), \rho = \frac{r}{a_0}$
1s	1, 0	0	$R_{10} = 2 \exp\{-\rho\}$
2s	2, 0	1	$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$
2p	2, 1	0	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \rho \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$
3s	3, 0	2	$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right) \exp\left\{-\frac{\rho}{3}\right\}$
3p	3, 1	1	$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(1 - \frac{1}{6}\rho\right) \exp\left\{-\frac{\rho}{3}\right\}$
3d	3, 2	0	$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \rho^2 \exp\left\{-\frac{\rho}{3}\right\}$

Таблица 2.3

Угловые волновые функции

Орби- таль	Квантовые числа l, m	Число узлов l	$Y_{lm}(\theta, \varphi)$
s	0, 0	0	$Y_{00} = 1$
p_z	1, 0	1	$Y_{10} = \sqrt{3} \cos \theta$
$p_{x,y}$	1, ± 1	1	$Y_{1,\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \exp\{\pm i\varphi\}$
d_{z^2}	2, 0	2	$Y_{20} = \frac{\sqrt{5}}{3} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$d_{xz,yz}$	2, ± 1	2	$Y_{2,\pm 1} = \pm \frac{\sqrt{15}}{2} \cos \theta \sin \theta \exp\{\pm i\varphi\}$
d_{xy,x^2-y^2}	2, ± 2	2	$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2 \theta \exp\{\pm 2i\varphi\}$

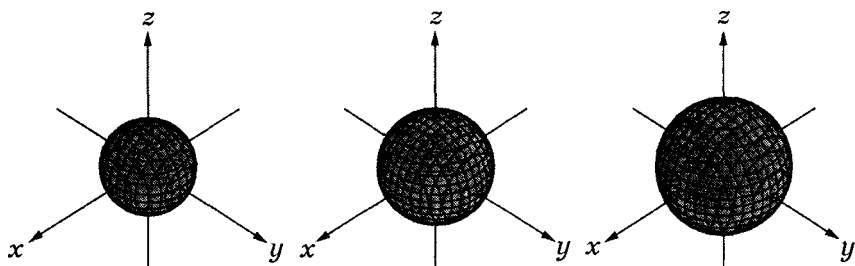


Рис. 2.12. Поверхности уровня для $1s$ -орбитали. Вопрос: где значение функции наибольшее?

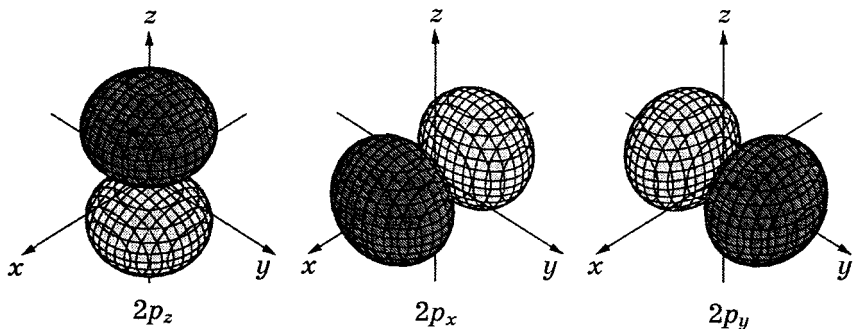


Рис. 2.13. Поверхности уровня $2p$ -орбиталей

Точные выражения для волновых функций различных орбиталей приведены в табл. 2.2 и 2.3.

Каждая орбиталь представляет собой четырехмерный объект: три координаты и значение самой функции. Наглядно изобразить такую функцию невозможно, поэтому пользуются различными проекциями или изображают отдельно радиальную и угловую части волновой функции.

Рассмотрим в качестве примера угловые функции. Угловая часть любых s -орбиталей постоянна и не зависит от углов θ , ϕ , поэтому соответствующая функция представляет собой сферу. Для того чтобы представить себе произведение угловой и радиальной частей, используют поверхности уровня, т. е. поверхности, на которых значение всей волновой функции

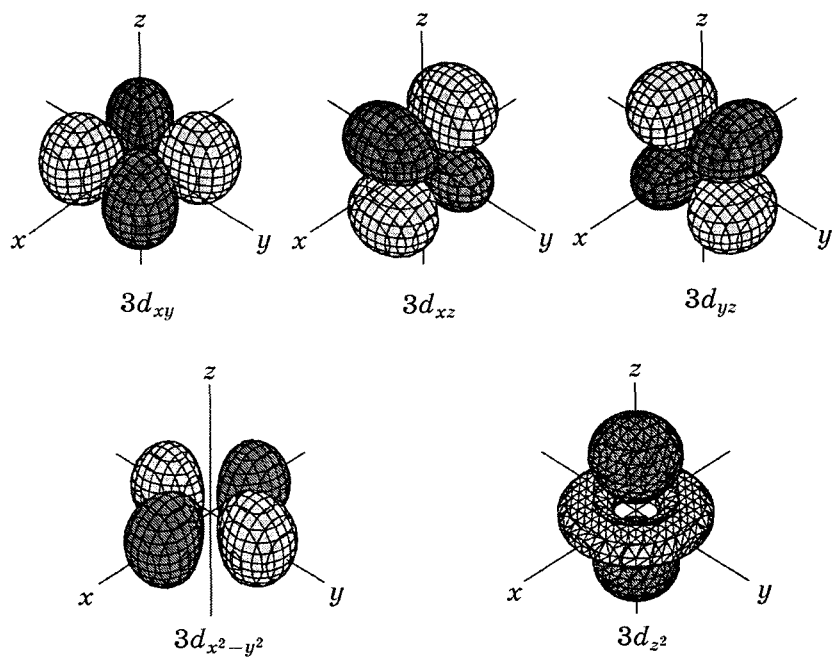
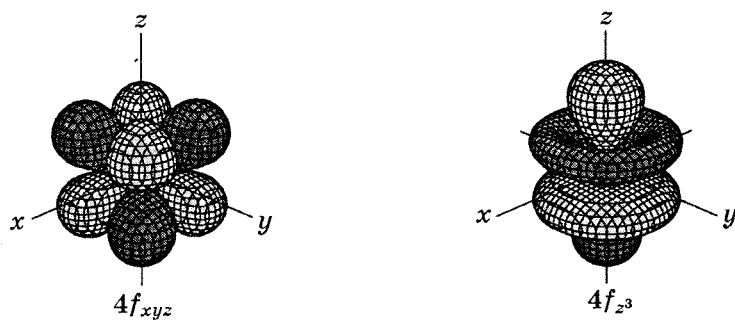
Рис. 2.14. Поверхности уровня $3d$ -орбиталей

Рис. 2.15. Поверхности уровня $4f$ -орбиталей. Для первой орбитали узловые поверхности — плоскости xy , xz и yz , для второй — два конуса (с раствором 41° и 139°) и плоскость xy

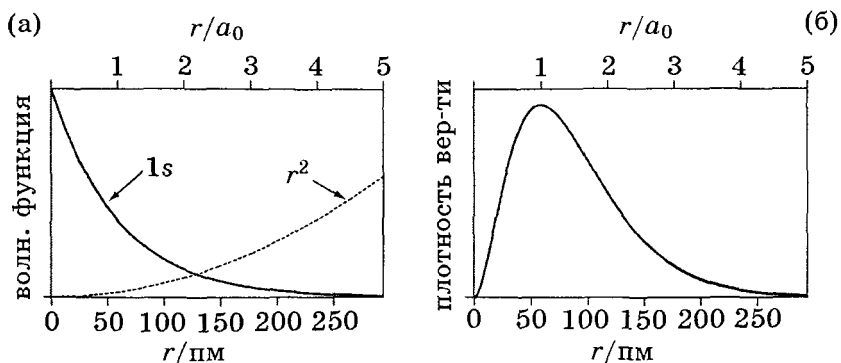


Рис. 2.16. Радиальная функция (а) и плотность вероятности (б) 1s-орбитали; a_0 – борковский радиус

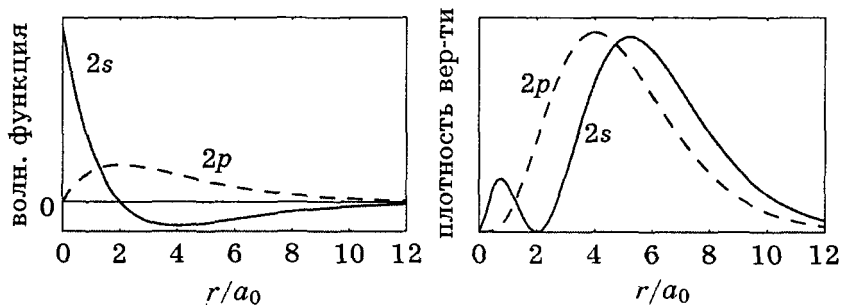


Рис. 2.17. Радиальные волновые функции и радиальные плотности вероятности 2s- и 2p-орбиталей

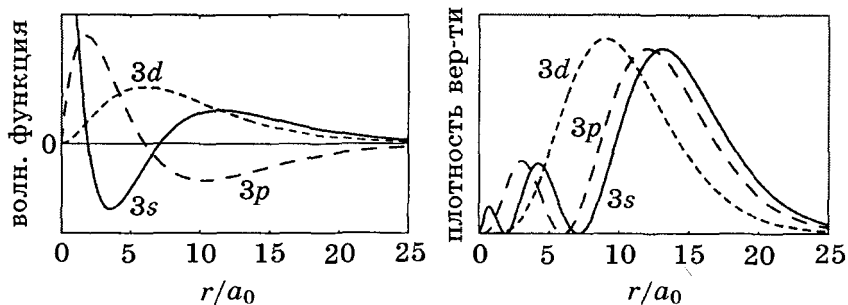


Рис. 2.18. Радиальные волновые функции и радиальные плотности вероятности 3s-, 3p-, и 3d-орбиталей

одно и то же. Привычные для всех сферические изображения s -орбиталей — это и есть поверхности уровня (рис. 2.12).

Поверхности уровня для p - и d -орбиталей также имеют знакомый вам вид (рис. 2.13, 2.14)

Менее привычны изображения f -орбиталей (рис. 2.15).

Рассмотрим теперь, как меняются свойства радиальных функций при изменении квантовых чисел. Простейшая радиальная функция соответствует $1s$ -орбитали (рис. 2.16). Обратите внимание на то, что сама функция отлична от 0 при $r = 0$, т. е. на самом ядре, однако плотность вероятности в этой точке равна 0 благодаря множителю $4\pi r^2$.

Радиальная функция с квантовыми числами n и l имеет ровно $(n-l-1)$ узлов, т. е. точек, в которых она обращается в 0 (рис. 2.17, 2.18). Столько же узлов и у радиальной плотности вероятности. При больших расстояниях обе функции стремятся к 0, так как вероятность найти электрон далеко от ядра мала.

Теперь совместим радиальную и угловую части волновых функций и посмотрим, как выглядят сечения полных волновых функций p_z -орбиталей (рис. 2.19, 2.20).

У $2p_z$ - и $3p_z$ -орбиталей угловая часть одинаковая, а радиальные — разные. Сравнивая эти два рисунка, можно увидеть,

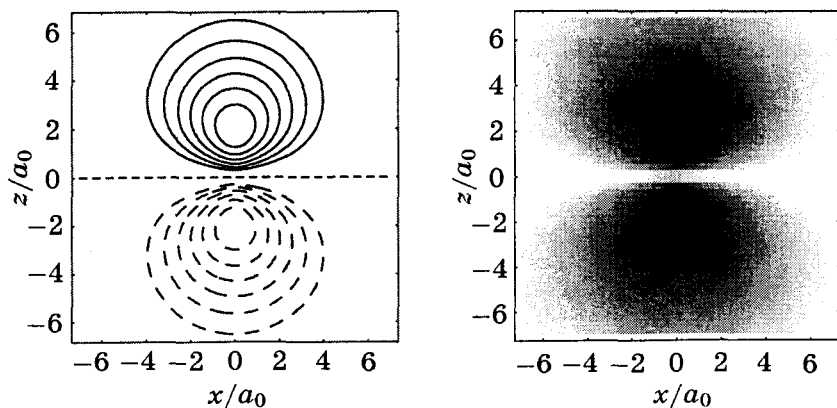


Рис. 2.19. Контурное ($y = 0$) и ретушированное изображения $2p_z$ -орбитали. Сплошные линии — положительные значения. Узловая плоскость $z = 0$ ($\theta = \frac{\pi}{2}$)

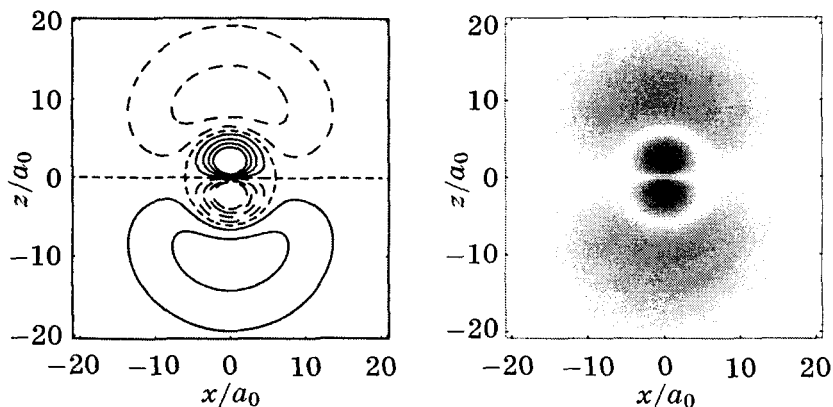


Рис. 2.20. Контурное ($y = 0$) и ретушированное изображения $3p_z$ -орбитали. Узловая плоскость $z = 0$ ($\theta = \frac{\pi}{2}$). Есть еще радиальный узел $r = 6a_0$

как влияет изменение радиальной части на проекцию полной волновой функции на плоскость $y = 0$.

Уровни энергии в атоме водорода зависят только от главного квантового числа n :

$$E_{nlm} = -\frac{13,6 \text{ эВ}}{n^2}.$$

Это означает, например, что энергии $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -орбиталей одинаковы (рис. 2.21). В этом отношении атом водорода уни-

$$\begin{array}{c}
 E = 0 \text{ —————} \\
 \quad \underline{3s} \quad \underline{3p} \quad \underline{3d} \\
 \\
 \quad \underline{2s} \quad \underline{2p} \\
 \\
 \quad \underline{1s}
 \end{array}$$

Рис. 2.21. Энергии низших орбиталей атома водорода

кален: во всех остальных атомах энергии зависят не только от главного, но и от побочного квантового числа l .

Пример 2 (МХО, 2001, Индия). $1s$ -орбиталь атома водорода имеет вид

$$\Psi_{1s} = e^{-\frac{r}{a_0}},$$

где a_0 — боровский радиус ($a_0 = 5,3 \cdot 10^{-11}$ м), r — радиальная координата (расстояние от точки в пространстве до центра координат).

1. Нормируйте данную волновую функцию.

2. Какое расстояние от электрона до ядра наиболее вероятно?

3. Волновые функции $2s$, $2p_z$ и $3d_{z^2}$ состояний имеют вид

$$\Psi_{2s} = \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}},$$

$$\Psi_{2p_z} = \left(\frac{r}{a_0}\right) \cos \theta e^{-\frac{r}{2a_0}},$$

$$\Psi_{3d_{z^2}} = \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) (3 \cos^2 \theta - 1) e^{-\frac{r}{3a_0}}.$$

Опишите или нарисуйте узловые поверхности этих орбиталей.

Решение. 1. Пусть

$$\Psi_{1s} = \text{const} \cdot e^{-\frac{r}{a_0}},$$

тогда плотность вероятности

$$\rho(r) = \text{const}^2 \cdot 4\pi r^2 \cdot e^{-2\frac{r}{a_0}}.$$

По условию нормировки

$$\int_0^{\infty} \text{const}^2 \cdot 4\pi r^2 \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} dr = 1,$$

откуда получаем

$$\text{const} = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}} a_0^{\frac{3}{2}}}.$$

2. Наиболее вероятное расстояние соответствует максимуму функции $\rho(r)$. Из условия

$$\frac{d\rho(r)}{dr} = 0$$

следует, что $r = a_0$.

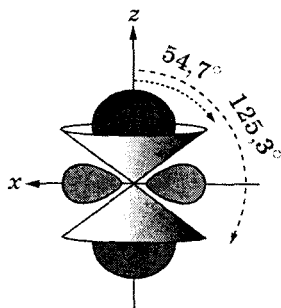


Рис. 2.22. Узловые поверхности $3d_{z^2}$ -орбитали

3. Волновая функция $2s$ равна 0 только при $r = 2a_0$. Узловая поверхность представляет собой сферу радиуса $2a_0$.

Функция $2p_z$ обращается в 0 при $\cos \theta = 0$, т. е.

$$\theta = \frac{\pi}{2}.$$

Соответствующая поверхность — плоскость $z = 0$.

Функция $3d_{z^2}$ равна 0 при

$$\cos \theta = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Узловые поверхности представляют собой два конуса (см. рис. 2.22).

Ответ. 2. $r = a_0$.

Пример 3. Радиальная волновая функция $2p$ -орбитали атома водорода имеет вид

$$R_{21}(r) = \text{const} \cdot \rho \cdot \exp\left\{-\frac{\rho}{2}\right\},$$

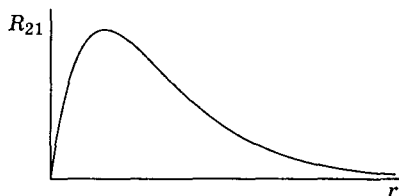
где $\rho = \frac{r}{a_0}$. Изобразите графики:

- радиальной волновой функции;
- радиальной плотности вероятности.

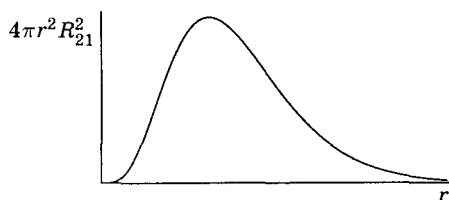
Рассчитайте:

- нормировочный множитель;
- наиболее вероятное расстояние от электрона до ядра;
- среднее расстояние от электрона до ядра.

Решение. а) Волновая функция не имеет узлов, неотрицательна, равна 0 в нуле и на бесконечности, имеет один максимум:



б) Плотность вероятности равна $4\pi r^2 R_{21}^2(r)$.



1) Условие нормировки

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 R_{21}^2 dr = 1, \quad \text{const} = \frac{1}{(96\pi a_0^3)^{1/2}}.$$

2) Наиболее вероятное расстояние от ядра определяется из условия

$$\frac{d(4\pi r^2 R_{21}^2(r))}{dr} = 0,$$

откуда получаем $r = 4a_0$.

3) Расстояние определяется по формуле

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} r 4\pi r^2 R_{21}^2(r) dr = 5a_0.$$

Ответы. 2) $r = 4a_0$. 3) $\bar{r} = 5a_0$.

4.3. Электронные конфигурации атомов

В атомах, содержащих больше одного электрона, взаимное отталкивание электронов приводит к тому, что уравнение Шрёдингера становится более сложным и точно не решается. Однако классификация электронных орбиталей и уровней энергии по квантовым числам сохраняется.

Состояние электрона в атоме определяется *пятью* квантовыми числами. Квантовые числа n , l и m характеризуют орбиталь, на которой находится электрон. Еще два квантовых числа характеризуют собственно электрон.

Спин s — собственный момент импульса электрона. Это чисто квантовое свойство электрона, которое не имеет классических аналогов и не связано с движением в пространстве. Спин всех электронов равен $\frac{1}{2}$.

Магнитное спиновое число m_s — проекция спина на ось z . Она может иметь лишь два значения:

$$m_s = \pm \frac{1}{2}.$$

Поскольку спин электрона s — величина постоянная, его обычно не включают в набор квантовых чисел, характеризующих движение электрона в атоме, и говорят о четырех квантовых числах.

Химические свойства элементов определяются электронной конфигурацией атома, т. е. распределением электронов в атоме по орбиталям. Оно строится на трех принципах.

1. *Принцип Паули*: в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовые числа одинаковы.

Любые два электрона должны различаться хотя бы одним из квантовых чисел — n , l , m_l или m_s . Если два электрона находятся на одной орбитали, то числа n , l и m_l у них одинаковы. Следовательно, электроны должны отличаться проекцией спина: один электрон имеет $m_s = +\frac{1}{2}$, другой — $m_s = -\frac{1}{2}$. Поскольку магнитное спиновое число может принимать только два значения, на каждой орбитали может находиться не более двух электронов.

2. *Принцип наименьшей энергии* определяет последовательность заполнения орбиталей электронами: в основном состоянии атома каждый электрон располагается так, чтобы общая энергия была минимальной. Основное состояние — это наиболее устойчивое состояние атома, в котором электроны занимают орбитали с наименьшей энергией.

Для того чтобы применять этот принцип, надо знать относительные энергии орбиталей (рис. 2.23). В многоэлектронных атомах энергия орбиталей увеличивается в ряду:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < \\ < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p.$$

Обратите внимание на то, что в пределах одного энергетического уровня орбитали с разным квантовым числом l , например $2s$ и $2p$, имеют разную энергию. Это происходит из-за межэлектронного отталкивания. В пределах одного подуров-

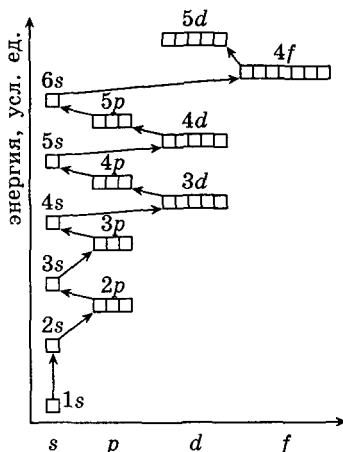
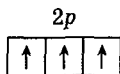


Рис. 2.23. Схема заполнения электронами энергетических уровней и подуровней

ня, т.е. при заданных n и l , энергии орбиталей одинаковы, как и в атоме водорода. Например, все пять $3d$ -орбиталей характеризуются одним и тем же значением энергии^{*)}.

3. *Правило Хунда* утверждает, что в основном состоянии атом имеет максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного подуровня. Например, если на $2p$ -подуровне находятся три электрона, то они должны находиться на трех разных орбиталях:

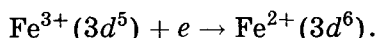


Принцип наименьшей энергии и правило Хунда могут нарушаться в возбужденных состояниях атома, в этих случаях электроны могут занимать любые существующие орбитали. Принцип Паули справедлив всегда, в любых электронных состояниях.

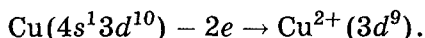
^{*)} Это имеет место только в отсутствие внешних электрических и магнитных полей. Если атом или ион окружен другими атомами, как, например, в комплексных соединениях, энергии орбиталей в пределах подуровня изменяются.

Пример 4 (МГУ, 2000). В окислительно-восстановительной реакции конфигурации валентных электронов двух элементов меняются следующим образом: $3d^5 \rightarrow 3d^6$ и $4s^1 3d^{10} \rightarrow 3d^9$. Определите эти элементы и напишите уравнение реакции.

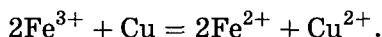
Решение. Окислитель имеет электронную конфигурацию $3d^5$. Это может быть только ион, так как в нейтральных атомах перед $3d$ -оболочкой сначала заполняется $4s$ -оболочка. Пять электронов на внешнем уровне могут иметь следующие ионы: Cr^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+} и т. д. Из этих ионов реально существуют Mn^{2+} и Fe^{3+} , причем только последний ион может принимать один электрон. Таким образом, полуреакция восстановления имеет вид



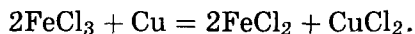
Электронную конфигурацию $4s^1 3d^{10}$ имеет атом меди, который при окислении отдает два электрона и превращается в ион Cu^{2+} с электронной конфигурацией $3d^9$. Полуреакция окисления имеет вид



Суммарное ионное уравнение реакции описывает процесс растворения меди в растворах солей железа (III):



Молекулярное уравнение реакции:



Законы квантовой механики определяют правила заполнения орбиталей и соотношения между квантовыми числами электронов в атоме, поэтому именно они ответственны за все химические свойства окружающего нас мира. Если бы эти законы были хоть немного другими, то и окружающий мир изменился бы неузнаваемо. Рассмотрим несколько примеров на эту тему.

Пример 5 (МХО, 1988, Финляндия). Флатландия. В другом мире — Флатландии — состояние электрона в атоме

описывается всего тремя квантовыми числами:

$$n = 1, 2, 3, \dots;$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-1);$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2}.$$

Квантовое число m_l объединяет свойства чисел l и m_l обычного трехмерного мира. Остальные физические и химические законы и правила такие же, как в обычном мире. Опишите свойства двумерного мира, основываясь на данных квантовых числах.

1. Составьте первые четыре периода периодической системы (вместо символов элементов используйте заряды ядер). Напишите конфигурацию валентных электронов каждого элемента.

2. Какие типы гибридизации возможны для элементов с $n = 2$. Какой элемент служит основой органической химии во Флатландии? Напишите формулы флатландских аналогов этана, этилена и циклогексана. Какие типы ароматических соединений возможны в этом мире?

3. Сформулируйте аналоги правил октета и 18 электронов.

Решение. 1. Порядок заполнения орбиталей во Флатландии такой же, как в трехмерном мире:

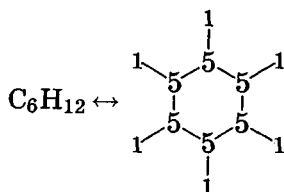
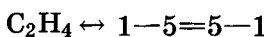
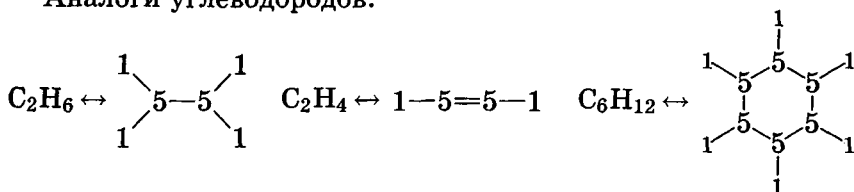
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p.$$

Однако на каждом p - или d -подуровне будет всего по две орбитали с противоположными значениями m_l . Любой s -подуровень состоит из одной орбитали с $m_l = 0$.

1								2	
$1s^1$								$1s^2$	
3	4					5	6	7	8
$2s^1$	$2s^2$					$2s^2 2p^1$	$2s^2 2p^2$	$2s^2 2p^3$	$2s^2 2p^4$
9	10					11	12	13	14
$3s^1$	$3s^2$					$3s^2 3p^1$	$3s^2 3p^2$	$3s^2 3p^3$	$3s^2 3p^4$
15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
$4s^1$	$4s^2$	$4s^2 3d^1$	$4s^2 3d^2$	$4s^2 3d^3$	$4s^2 3d^4$	$4s^2 3d^4 4p^1$	$4s^2 3d^4 4p^2$	$4s^2 3d^4 4p^3$	$4s^2 3d^4 4p^4$

2. Поскольку $2p$ -подуровень содержит только две орбитали, возможны только два типа гибридизации: sp и sp^2 . В трехмерном мире основа органической химии — углерод. Атом углерода находится в середине второго периода: его внешний энергетический уровень заполнен ровно наполовину. Во Флатландии таким же свойством обладает элемент с $Z = 5$: именно он и служит основой органической химии.

Аналоги углеводородов:



Ароматические соединения во Флатландии не существуют, так как нет дополнительных орбиталей, которые могли бы перекрываться в случае sp^2 -гибридизации.

3. Правило октета заменяется на «правило секстета» (полностью заполненный второй уровень содержит 6 электронов), а 18 электронов — на «10 электронов» (на третьем уровне — 10 электронов: два s + четыре p + четыре d).

Пример 6 (Сорос, 1998). В некоторой вселенной местные химики и физики изучали строение атома и установили следующее:

а) состояние электрона в атоме описывается пятью квантовыми числами: n, l, m_l, s, m_s ;

б) s -орбиталей не существует, а f -орбитали появляются на третьем энергетическом уровне;

в) число орбиталей на n -м энергетическом уровне равно n^2 ;

г) число электронов на n -м энергетическом уровне равно $3n^2$.

1. Установите правила отбора для квантовых чисел n, l, m_l, m_s .

2. Чему равен спин электрона в этой вселенной?

3. Как местные ученые называют атом и электрон, если первое название происходит от слова «сложный», а второе — от слова «двусмысленный»?

Решение. 1. Отсутствие s -орбиталей ($l = 0$) говорит о том, что квантовое число l начинается с 1. То, что f -орбитали

($l = 3$) появляются на третьем энергетическом уровне, означает, что максимальное значение квантового числа l равно номеру периода (n). Таким образом, при заданном значении n квантовое число l может принимать значения $l = 1, 2, \dots, n$.

Диапазон значений квантового числа m_l надо подобрать таким образом, чтобы число орбиталей на n -м энергетическом уровне было равно n^2 . При $n = 1$ должна быть одна орбиталь (с $l = 1$); при $n = 2$ — четыре орбитали, из которых одна соответствует $l = 1$, а три — $l = 2$. Рассуждая по аналогии, легко показать, что квантовому числу $l = 3$ должны соответствовать пять орбиталей. Обобщая эти результаты, можно предложить следующее правило отбора для квантового числа m_l :

$$m_l = -(l-1), -(l-2), \dots, +(l-2), +(l-1).$$

Всего при заданном l возможно $2l - 1$ значение m_l . При таких правилах отбора число орбиталей с одинаковым квантовым числом n будет равно

$$\sum_{l=1}^n (2l-1) = n^2.$$

Про само квантовое число n сказать что-либо определенное исходя из данных задачи нельзя.

2. Теперь решим вопрос о спине. Из данных задачи следует, что на каждой орбитали может находиться три электрона. Если в этой вселенной не действует принцип запрета Паули, то мы ничего не можем сказать о спине, так как спин и его проекции могут быть какими угодно. Если же правило запрета действует, то все три электрона должны отличаться значениями проекции спина m_s . Поскольку спин — это угловой момент (правда, не связанный с движением в пространстве), соотношение между спином и его проекцией должно быть точно таким же, как между угловым моментом l и его проекцией m_l , т. е. при заданном спине s проекция спина m_s может принимать $(2s - 1)$ значение:

$$m_s = -(s-1), -(s-2), \dots, +(s-2), +(s-1).$$

Поскольку возможны три проекции спина, сам спин равен двум: $s = 2$.

3. Если ориентироваться на английский язык, то атом может называться «комплексон» (*complex* — сложный), а электрон — «амбигон» (*ambiguous* — двусмысленный) или «дуалон» (*dual* — двойственный).

Ответ.

1. $l = 1, 2, \dots, n; m_l = -(l-1), -(l-2), \dots, +(l-2), +(l-1)$.
2. $s = 2$.

Пример 7 (Менделеевская олимпиада, 2002). Одну из своих вселенных Создатель решил ради интереса устроить сложно и связал орбитальное движение электрона с его спином, слегка изменив квантовое уравнение движения электрона. В этой вселенной квантовые числа электронов подчиняются таким же правилам, как и в нашей, с единственным отличием: спин электрона с орбитальным квантовым числом l равен $s = \frac{l+1}{2}$, а принцип Паули справедлив для всех частиц, независимо от их спина.

1. Чему равен спин электрона на s -, p -, d -орбиталях? Сколько электронов может находиться на одной s -, p - и d -орбитали?

2. Сколько элементов включает второй период Периодической системы?

3. Напишите электронные конфигурации внешнего уровня для аналогов щелочных металлов и галогенов. Определите максимальную степень окисления галогенов.

4. Напишите электронную конфигурацию шестого элемента Периодической системы и на основании этой конфигурации установите формулу высшего водородного соединения этого элемента.

5. Начиная с какого элемента электронные конфигурации будут отличаться от тех, которые существуют в нашей Вселенной?

Решение. 1. s -орбиталь: $l = 0, s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}$. На каждой орбитали могут находиться два электрона с разными значениями m_s .

p -орбиталь: $l = 1, s = 1, m_s = 0, \pm 1$. На каждой орбитали могут находиться три электрона с разными значениями m_s .

d -орбиталь: $l = 2, s = \frac{3}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$. На каждой орбитали могут находиться четыре электрона с разными значениями m_s .

2. Во втором периоде заполняются $2s$ - и $2p$ -оболочки. Первая содержит одну орбиталь, вторая — три орбитали (по три электрона). Общее число элементов: $1 \cdot 2 + 3 \cdot 3 = 11$.

3. Щелочные металлы, как и в нашей Вселенной, содержат один электрон на валентной s -орбитали. Электронная конфигурация — ns^1 . Галогенам не хватает одного электрона до полностью заполненной валентной p -оболочки (3 орбитали по 3 электрона). Электронная конфигурация — ns^2np^8 . Максимальная степень окисления галогенов соответствует удалению всех десяти валентных электронов и равна +10.

4. Электронная конфигурация шестого элемента такая же, как и в нашей Вселенной: $1s^22s^22p^2$. На внешнем уровне находится четыре электрона. Для завершения этого уровня не хватает семи электронов, которые могут быть взяты у атомов водорода. Формула водородного соединения: ЭН_7 .

5. Первые десять элементов имеют такую же конфигурацию, как и в нашей Вселенной. Электронная конфигурация одиннадцатого элемента: $1s^22s^22p^7$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Укажите, какой вид энергетического спектра — только непрерывный, только дискретный или смешанный — имеет электрон:

- а) при свободном движении;
- б) в атоме водорода;
- в) в бесконечно высоком потенциальном ящике.

О т в е т ы. а) Непрерывный;
б) дискретный и непрерывный;
в) дискретный.

2. Чему равна энергия ионизации иона Li^{2+} :

- а) в эВ; б) в Дж; в) в кДж/моль?

О т в е т ы. а) 122,4 эВ; б) $1,96 \cdot 10^{-17}$ Дж;
в) 11 800 кДж · моль⁻¹.

3. Рассчитайте длину волны света (в нм), необходимого для ионизации возбужденного атома водорода, находящегося в $2p$ -состоянии.

О т в е т. $\lambda = 366$ нм.

4. Известна частота первой линии в серии Лаймана ($n \rightarrow 1$) водородоподобного атома: $740\,747\text{ см}^{-1}$. Определите:

- а) заряд ядра;
- б) энергию ионизации;
- в) частоту второй линии (см^{-1}).

Ответы. а) $Z = +3$; б) $E_I = 122,4\text{ эВ}$;

в) $n = 877\,924\text{ см}^{-1}$.

5. Определите заряд ядра водородоподобного атома, если одна из частот в спектре испускания этого атома, соответствующая переходу с 4-го уровня, равна $5,55 \cdot 10^{15}\text{ с}^{-1}$.

Ответ. $Z = +3$.

6 (МХО, 2003, Греция). Для всех элементарных частиц, таких как протон (p) и электрон (e), существуют античастицы, которые отличаются от обычных частиц только одним свойством, но имеют такую же массу. Антиэлектроны (позитроны) заряжены положительно, тогда как антипротоны (\bar{p}) имеют отрицательный заряд. Антиматерия, составленная из разных античастиц, была открыта совсем недавно: в 2002 г. в лабораторных условиях были получены атомы антиводорода, состоящие из позитронов и антипротонов (*Nature*, 419, 456 (2002)). Еще более необычный атом может состоять из протона и антипротона ($p\bar{p}$). Предполагая, что атом $p\bar{p}$ является водородоподобным, рассчитайте:

- а) его энергию ионизации;
- б) боровский радиус;
- в) длину волны перехода $1s \rightarrow 2s$;
- г) скорость относительного движения частиц на первом уровне.

Ответы.

а) $E_I = 12,5\text{ кэВ}$;

в) $\lambda = 0,132\text{ нм}$;

б) $a_0 = 5,764 \cdot 10^{-14}\text{ м}$;

г) $v = 2\,190\text{ км/с}$.

7. В межзвездном пространстве при определенных условиях может происходить рекомбинация протонов и электронов, в результате которой образуются сильно возбужденные атомы водорода, имеющие гигантские размеры (вплоть до нескольких миллиметров). При каком значении n радиус орбиты электрона превысит $0,1\text{ мм}$, если радиус первой орбиты («боров-

ский радиус») равен 0,0529 нм? С помощью каких методов можно обнаружить такие атомы водорода?

Ответ. $n = 1375$.

8. В атоме гелия каждый электрон «чувствует» заряд ядра, экранированный другим электроном. Это означает, что эффективный заряд ядра, действующий на каждый электрон (обозначим этот заряд $Z_{\text{эфф}}$), меньше, чем истинный заряд $Z = 2$. Экспериментальная энергия ионизации атома гелия в основном состоянии равна 24,46 эВ. Используя модель Бора, оцените $Z_{\text{эфф}}$.

Ответ. $Z_{\text{эфф}} = 1,34$.

9 (МХО, 2006, Корея). Водород — самый распространенный элемент Вселенной. Жизнь во Вселенной основана на водороде.

1. Во Вселенной около 10^{23} звезд. Предположим, что все они такие же, как Солнце (радиус 700 000 км; плотность 1,4 г/см³; состав — $\frac{3}{4}$ водорода и $\frac{1}{4}$ гелия по массе). Оцените число протонов во Вселенной.

В 1920-х годах Сесилия Пейн с помощью спектрального анализа обнаружила, что водород — основной компонент большинства звезд.

2. Для детектирования перехода $n = 2 \rightarrow n = 3$ в атоме водорода (длина волны 656,3 нм, серия Бальмера) необходимо перевести электрон из основного состояния с $n = 1$ в первое возбужденное с $n = 2$. Рассчитайте длину волны линии поглощения (в нм), соответствующую электронному переходу $n = 1 \rightarrow n = 2$.

3. По закону Вина длина волны λ , соответствующая максимуму интенсивности излучения абсолютно черного тела, связана с температурой тела T соотношением

$$\lambda T = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К}.$$

Рассчитайте температуру поверхности звезды, максимум излучения которой соответствует переходу $n = 1 \rightarrow n = 2$ в атоме водорода.

4. Для того чтобы звезда образовалась и начались реакции ядерного синтеза, атомы водорода должны быть ионизованы. Рассчитайте энергию ионизации атома водорода (в Дж).

Основное состояние атома водорода расщепляется на два уровня (сверхтонкое расщепление) благодаря взаимодействию магнитных моментов протона и электрона. В 1951 г. Перселл обнаружил в межзвездном пространстве спектральную линию 1 420 МГц, соответствующую переходу между этими уровнями.

5. Переход между сверхтонкими уровнями атома водорода может быть вызван фоновым космическим излучением, средняя температура которого равна 2,7 К. Рассчитайте температуру черного тела, при которой излучение максимальной интенсивности соответствует сверхтонкому переходу с частотой 1 420 МГц.

О т в е т ы.

1. $N(p) \sim 10^{80}$. 3. $T = 24\,000$ К. 5. $T = 0,014$ К.
 2. $\lambda = 121,5$ нм. 4. $E = 2,2 \cdot 10^{-18}$ Дж.

10. Волновая функция основного состояния атома водорода ($1s$ -орбиталь) в сферических координатах не зависит от угловых переменных и записывается в виде

$$\Psi_{1,0}(r) = 2 \cdot \exp\left\{-\frac{r}{a_0}\right\},$$

где $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ — боровский радиус. Определите среднее расстояние до $1s$ -электрона от ядра атома водорода.

О т в е т. $1,5a_0$.

11. Сколько и каких узловых поверхностей имеет $3p_z$ -орбиталь, волновая функция которой в сферических координатах представлена ниже:

$$\Psi_{3,1}(r, \theta, \varphi) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \cdot \exp\left\{-\frac{r}{3a_0}\right\} \left(\frac{r}{a_0}\right) \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos\theta?$$

О т в е т. Один радиальный узел $r = 6a_0$ и один угловой узел $\theta = \pi/2$ (плоскость xy).

12. Сколько радиальных и сколько угловых узлов имеет $6d$ -орбиталь? Изобразите (качественно) графики радиальной волновой функции и радиальной плотности вероятности.

О т в е т. Три радиальных и два угловых узла. Радиальная функция имеет два максимума и два минимума, плотность вероятности — четыре максимума и три минимума (равных 0).

13. На одном графике изобразите радиальную функцию распределения, ее квадрат и радиальную плотность вероятности для:

- а) $3s$ -орбитали,
- б) $4f_{xyz}$ -орбитали ($m = \pm 2$),
- в) $4f_{z^2}$ -орбитали ($m = 0$).

Напишите выражение для зависящей от φ части угловой функции этих орбиталей.

14 (МХО, 2005, Тайвань). Один из способов описания формы атомных орбиталей атома водорода — использование узловых поверхностей или узлов, т. е. точек, в которых плотность вероятности равна 0. Согласно квантовой механике число узлов возрастает при увеличении квантового числа n . Для данного набора орбиталей nlm существует $(n - l - 1)$ радиальных узлов и l угловых узлов.

1. Опишите распределение плотности вероятности для $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -орбиталей. Сколько узловых точек имеет каждая из этих орбиталей?

2. Опишите распределение плотности вероятности для $2p_z$ - и $3p_z$ -орбиталей. Сколько узловых точек имеет каждая из этих орбиталей?

3. Представьте, что вы двигаетесь вдоль оси z , начав движение на значительном расстоянии от ядра, проходите через ядро и достигаете дальней точки на противоположном конце оси. Сколько узловых поверхностей вы должны будете пересечь для каждой из следующих орбиталей: $1s$, $2s$, $3s$, $2p_z$ и $3p_z$?

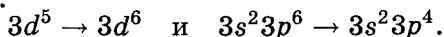
Ответ. 1. 0; 1; 2.

2. Один угловой узел для $2p_z$, один угловой и один радиальный узел для $3p_z$.

3. 0; 2; 4; 1; 3.

15. Расставьте в порядке увеличения энергии первые 32 орбитали атома гелия.

16. В окислительно-восстановительной реакции конфигурации валентных электронов двух элементов меняются следующим образом:



Определите эти элементы и напишите уравнение реакции.

Ответ. Fe, S.

§ 5. Химическая связь и строение молекул

5.1. Характеристики ковалентной связи

Молекулы образуются из атомов при формировании химической связи между ними. Главный результат образования химической связи — уменьшение общей энергии системы ядер и электронов (рис. 2.24); достигается это путем совместного использования электронов разными ядрами. Электронная плот-

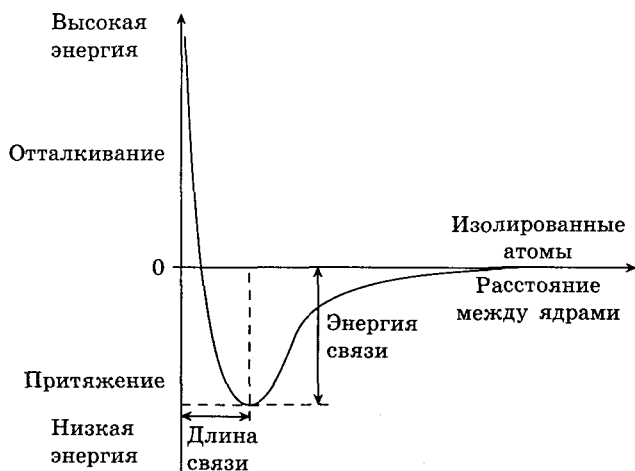


Рис. 2.24. Зависимость энергии молекулы H_2 от расстояния между ядрами

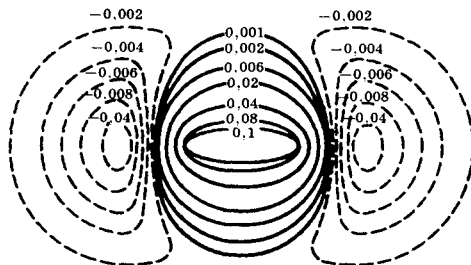


Рис. 2.25. Линии равной электронной плотности в молекуле H_2

ность между атомами, образующими химическую связь, увеличивается (рис. 2.25).

Ковалентная связь осуществляется за счет образования общих электронных пар, принадлежащих обоим атомам. Общая пара электронов может быть получена двумя способами:

1) каждый из атомов отдает в общее пользование по одному электрону (обменный механизм);

2) один атом отдает в общее пользование два электрона, а другой — ни одного (донорно-акцепторный механизм).

Каждая ковалентная связь в молекулах имеет ряд характеристик.

Полярность связи характеризует степень смещения общей электронной пары к одному из атомов. Полярность оценивают с помощью дипольного момента $\bar{\mu}$. Это векторная величина; длина вектора равна произведению длины связи l (т. е. расстояния между ядрами атомов) на значение частичного заряда q , который образуется на атомах при смещении связи к одному из них:

$$|\bar{\mu}| = lq.$$

Вектор дипольного момента направлен от положительного заряда к отрицательному. Чем больше дипольный момент, тем полярнее связь.

При векторном сложении дипольных моментов всех связей получают дипольный момент молекулы. Молекулы с отличным от нуля дипольным моментом называют полярными. Например, молекула BeF_2 неполярна, а молекула H_2O полярна (рис. 2.26). В обеих молекулах каждая химическая связь полярна, т. е. электронная пара смещена к одному из атомов (показано стрелками), но в неполярной молекуле центры положительного и отрицательного зарядов совпадают, т. е. дипольные моменты разных связей компенсируют друг друга.

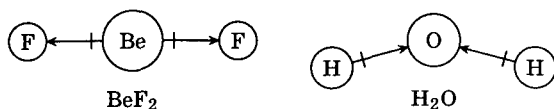


Рис. 2.26. Неполярная и полярная молекулы

• Энергия связи — энергия, необходимая для того, чтобы разорвать связь и удалить образовавшиеся фрагменты молекулы на бесконечное расстояние. Энергия ковалентных связей обычно составляет 100–500 кДж/моль. Наибольшая энергия связи в молекуле СО: 1 076 кДж/моль. Чем больше перекрывание орбиталей атомов, тем больше энергия связи и тем прочнее химическая связь.

• Порядок (кратность) связи — число электронных пар, участвующих в образовании связи. Для обычных ковалентных связей это число может быть равно 1, 2 или 3.

• Длина связи — расстояние между ядрами атомов, образующих связь. Обычно длина связи составляет 0,1–0,3 нм. Самая маленькая длина связи в молекуле H_2 (0,076 нм).

• Валентный угол (угол между связями) — угол между линиями, соединяющими химически связанные атомы. Валентные углы в разных молекулах могут изменяться от 60 до 180° (табл. 2.4).

Форму многих простых молекул можно предсказать, если считать, что электронные пары, принадлежащие одному атому, максимально удалены друг от друга. Например, в молекуле BeH_2 атом бериллия делит с атомами водорода две пары электронов. Эти пары максимально удалены друг от друга, если угол между связями составляет 180°, т.е. в линейной молекуле:



Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО) позволяет определить геометрическое строение молекул типа $AХ_nE_m$, где к центральному атому А присоединены n атомов Х и у него имеется также m неподеленных электронных пар (обозначены буквой Е). Общее число электронных пар $m + n$ составляет от 2 до 8.

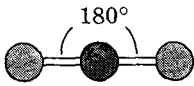
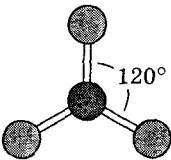
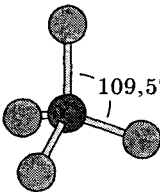
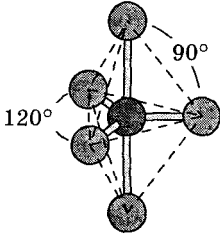
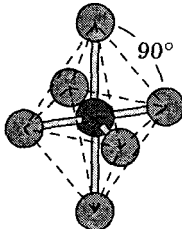
В табл. 2.4 показано, при каком расположении одинаковых электронных пар атома достигается их максимальное удаление.

Если электронные пары разные, например одни из них участвуют в химических связях, а другие являются неподеленными, то оптимальная форма молекулы может искажаться.

В качестве примера рассмотрим молекулы с четырьмя электронными парами, находящимися в вершинах тетраэдра.

Таблица 2.4

Зависимость формы молекул от числа электронных пар

Число электронных пар химических связей	Расположение ядер	Угол между связями	Пример молекулы	Модель молекулы
2	Линия	180°	BeH_2	
3	Правильный треугольник	120°	BF_3	
4	Тетраэдр	$109,5^\circ$	CH_4	
5	Треугольная бипирамида	90° 120° 180°	PCl_5	
6	Октаэдр	90° 180°	SF_6	

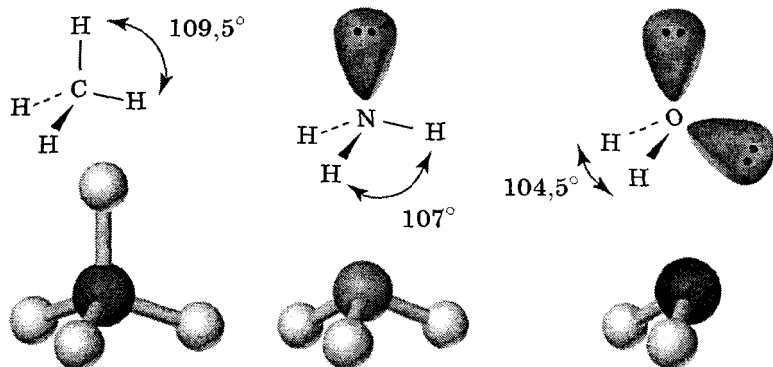
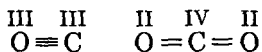


Рис. 2.27. Пространственная форма молекул с четырьмя электронными парами центрального атома

В молекуле CH_4 (тип AX_4) все пары образуют одинаковые химические связи, поэтому атомы водорода расположены в вершинах тетраэдра. В молекуле NH_3 (тип AX_3E) одна пара электронов азота не участвует в образовании связи с атомом водорода, поэтому молекула имеет форму треугольной пирамиды. Наконец, молекула H_2O (тип AX_2E_2) с двумя неподеленными электронными парами имеет угловую форму (рис. 2.27).

Современные варианты теории ОЭПВО способны объяснять строение довольно сложных соединений переходных металлов, например $\text{PdBr}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{PC}_6\text{H}_5]_3$.

Валентность атома — число химических связей, образованных данным атомом в соединении. Под числом химических связей подразумевают число общих пар электронов. В структурной формуле соединения, где химические связи изображены черточками, число черточек, отходящих от данного атома, равно его валентности. Например, атом кислорода в молекулах оксидов углерода CO и CO_2 имеет валентность III и II соответственно, а атом углерода — валентность III и IV соответственно:



Понятие «валентность» применимо только к соединениям с ковалентными связями или к молекулам в газовой фазе.

Пример 2 (Сорос, 1999). Простейшая гетероядерная молекула X может быть получена при столкновении атомных пучков.

1. Напишите формулу молекулы X. Объясните, к какому из атомов смещена электронная плотность и почему.

2. Определите число электронов и кратность (порядок) связи в молекуле X и в катионе X^+ . Какая из частиц — X или X^+ — более устойчива?

3. Как можно установить, образовались ли молекулы X при столкновении атомных пучков?

Решение. 1. Первые два элемента Периодической системы — водород и гелий, поэтому простейшая молекула, составленная из двух разных атомов, — HeH. Эта молекула может образоваться при столкновении атомных пучков водорода и гелия.

Электронная плотность в молекуле HeH смещена к более электроотрицательному атому. К сожалению, в справочных таблицах электроотрицательность гелия не указывают, так как считается, что гелий не образует обычных химических соединений.

Оценить электроотрицательность гелия можно следующим образом. Радиусы атомов гелия и водорода примерно одинаковы, а заряд ядра у гелия в два раза больше, чем у водорода. Следовательно, валентные электроны гелия притягиваются к его ядру с большей силой, чем электрон в атоме водорода, поэтому электроотрицательность гелия выше, чем водорода, и электронная плотность в молекуле HeH смещена в сторону атома He. Квантовохимические расчеты подтверждают это предположение.

2. Молекула HeH содержит три электрона, из которых два находятся на связывающей молекулярной орбитали, а один — на разрыхляющей. Порядок связи в молекуле HeH равен $\frac{1}{2}$.

Молекулярный ион HeH^+ содержит два электрона, которые находятся на связывающей молекулярной орбитали. Порядок связи в ионе HeH^+ равен 1. Следовательно, связь в HeH^+ более прочная, чем в HeH, и ион более устойчив, чем молекула.

3. При столкновении возбужденных атомов водорода и гелия образуются молекулы HeH в возбужденных электронных

состояниях. Эти состояния неустойчивы и довольно быстро испускают свет. Анализ спектров испускания позволяет доказать факт образования молекул.

О т в е т ы. 1. HeH. 2. Порядок связи: $\frac{1}{2}$ в HeH и 1 в HeH⁺.

5.2. Электронные состояния двухатомных молекул

Молекулы, как и атомы, могут находиться в разных электронных состояниях. Но, в отличие от атомов, электронная энергия молекул зависит от расстояний между ядрами атомов. Для двухатомных молекул эта зависимость одномерная (рис. 2.24). При больших расстояниях все энергетические кривые стремятся к пределам, соответствующим энергии невзаимодействующих атомов, а при малых — стремятся к бесконечности из-за взаимного отталкивания ядер. Если на энергетической кривой есть области, в которых энергия молекулы меньше энергии изолированных атомов, то в данном состоянии молекула устойчива (состояние называют связанным), в противном случае молекула стремится распасться на атомы (такое состояние называют несвязанным или распадным).

Если на энергетической кривой есть минимум, то соответствующее ему межъядерное расстояние называют равновесным. Разница между предельной энергией при больших расстояниях и энергией в минимуме равна энергии связи:

$$E_{\text{св}} = E(\infty) - E_{\text{min}}.$$

Большинство двухатомных молекул в основном электронном состоянии устойчивы. Как правило, молекулы распадаются на атомы только при поглощении света и переходе в возбужденные электронные состояния. Однако есть исключения.

Пример 3 (ВХО^{*)}, 2005). Эксимерная молекула. Эксимеры (от англ. *excite* — возбуждать) — молекулы, которые в основном состоянии неустойчивы и могут существовать только в возбужденном состоянии. Простейшая из таких молекул — He₂. На рис. 2.28 приведены потенциальные кривые основного и первого возбужденного электронных состояний He₂, а также основного состояния иона He₂⁺.

^{*)} Всероссийская химическая олимпиада.

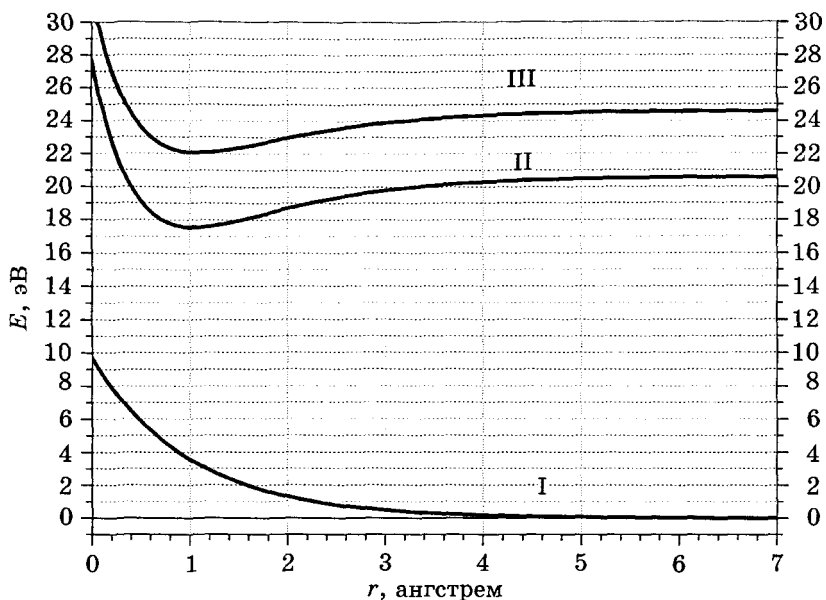


Рис. 2.28. Потенциальные кривые молекулы He_2 и иона He_2^+

1. Чему равен порядок связи: а) в молекуле He_2 в основном электронном состоянии; б) в молекуле He_2 в первом возбужденном электронном состоянии; в) в ионе He_2^+ в основном электронном состоянии.

2. Каким частицам соответствуют кривые I, II и III?

3. Напишите уравнения диссоциации He_2 (осн.), He_2 (возб.), He_2^+ (осн.) (у каждого продукта диссоциации укажите электронную конфигурацию).

4. По графику определите энергию электронного перехода $1s \rightarrow 2s$ в атоме гелия и энергию ионизации атома гелия из основного состояния (в эВ).

Молекула He_2 в возбужденном электронном состоянии имеет очень небольшое время жизни (около 10^{-8} с) и переходит в основное электронное состояние, испуская квант света.

5. а) Что происходит с молекулой He_2 в основном электронном состоянии? б) Используя график, рассчитайте длину волны света, испускаемого молекулой He_2 в возбужденном состо-

янии, если в исходном состоянии расстояние между ядрами — равновесное.

6. Применив к молекуле He_2 модель частицы в одномерном ящике, оцените размер области движения электронов l . Энергию электронного перехода в He_2 оцените как разность энергий электронных состояний при равновесном межъядерном расстоянии He_2^* .

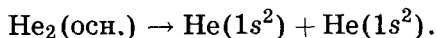
Решение. 1. а) В основном состоянии молекула He_2 неустойчива, порядок связи 0.

б) В первом возбужденном состоянии связь осуществляется двумя электронами, порядок связи 1.

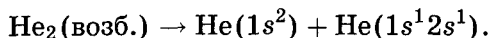
в) В основном состоянии иона He_2^+ связь осуществляется одним электроном, порядок $-\frac{1}{2}$.

2. Нижняя кривая I соответствует неустойчивому состоянию, т.е. $\text{He}_2(\text{осн.})$. Возбужденное состояние молекулы имеет более низкую энергию, чем возбужденное состояние иона, поэтому кривая II соответствует $\text{He}_2(\text{возб.})$, а кривая III — $\text{He}_2^+(\text{возб.})$

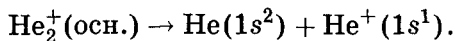
3. $\text{He}_2(\text{осн.})$ распадается на атомы гелия в основном состоянии:



Первое возбужденное состояние молекулы He_2 коррелирует с первым возбужденным состоянием одного из атомов гелия:



Основное электронное состояние иона He_2^+ соответствует ионизации атома гелия из основного состояния:



4. Энергия перехода $1s \rightarrow 2s$ в атоме гелия равна разности кривых II и I на бесконечном расстоянии:

$$E_{\text{II}}(\infty) - E_{\text{I}}(\infty) = 20,6 \text{ эВ.}$$

Энергия ионизация атома гелия $\text{He}(1s^2) \rightarrow \text{He}^+(1s^1)$ равна разности кривых III и I на бесконечном расстоянии:

$$E_{\text{III}}(\infty) - E_{\text{I}}(\infty) = 24,6 \text{ эВ.}$$

5. а) Молекула распадается на атомы гелия.

б) Разность энергий кривых II и I при равновесном расстоянии в $\text{He}_2(\text{возб.})$ примерно равна

$$\Delta E = E_{\text{II}}(1) - E_{\text{I}}(1) = 17,5 - 3,5 = 14 \text{ эВ} = 2,24 \cdot 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Этой энергии соответствует свет с длиной волны

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,00 \cdot 10^8}{2,24 \cdot 10^{-18}} = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 89 \text{ нм.}$$

Это вакуумная ультрафиолетовая область.

6. Разность энергий первого возбужденного и основного электронного состояний молекулы He_2 равна

$$\Delta E = E_{\text{II}}(1) - E_{\text{I}}(1) = 2,24 \cdot 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Это значение равно разности между вторым и первым уровнями энергии электрона в ящике:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{4h^2}{8ml^2} - \frac{h^2}{8ml^2} = \frac{3h^2}{8ml^2},$$

откуда получаем

$$l = \sqrt{\frac{3h^2}{8m\Delta E}} = \sqrt{\frac{3(6,63 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 2,24 \cdot 10^{-18}}} = 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,8 \text{ \AA.}$$

О т в е т ы.

1. а) 0; б) 1; в) $\frac{1}{2}$.

5. б) 89 нм.

4. 20,6 эВ; 24,6 эВ.

6. 2,8 \AA.

Пример 4 (Менделеевская олимпиада, 2003). На рис. 2.29 приведены кривые потенциальной энергии для основного и возбужденного электронных состояний молекулы NaI в газовой фазе. Одно из них имеет ковалентный, а другое — ионный характер.

1. Укажите, какому состоянию соответствует каждая кривая.

2. Каково равновесное расстояние $\text{Na}-\text{I}$?

3. Нарисуйте электронные формулы Льюиса для ковалентного и ионного состояний NaI , обозначая крестиком электроны, принадлежащие Na , точками — электроны атома I .

4. Рассчитайте длину волны света, который поглощается при переходе из основного в возбужденное состояние NaI ($1 \text{ эВ} = 8000 \text{ см}^{-1}$). Какой цвет имеют пары NaI ?

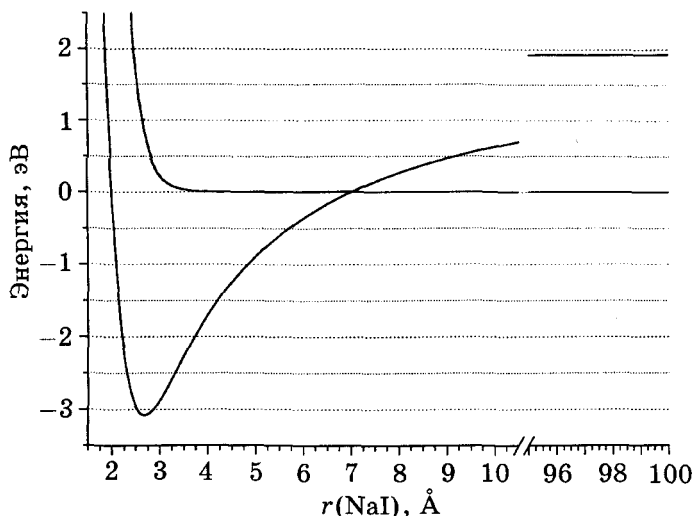


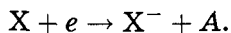
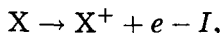
Рис. 2.29. Потенциальные кривые молекулы NaI

5. Какая минимальная энергия (в эВ) необходима для того, чтобы молекулу NaI, находящуюся в ионном состоянии, разложить на ионы?

Относительная устойчивость ковалентной и ионной структур молекулы АВ зависит от электроотрицательности атомов А и В. Так называемая *абсолютная электроотрицательность* элемента X определяется как полусумма энергии ионизации (I) и сродства к электрону (A) атома X:

$$\text{ЭО}(X) = \frac{I + A}{2},$$

где I и A представляют собой тепловые эффекты реакций:



6. Используя теорию Бора, вычислите энергию ионизации атома Na из основного состояния; $Z_{\text{eff}}(\text{Na}) = 1,84$.

7. Из рисунка определите энергии ковалентного и ионного состояний при больших расстояниях и, используя эти данные, найдите сродство к электрону атома иода.

8. Рассчитайте абсолютную электроотрицательность атома иода, если его энергия ионизации равна 10,5 эВ.

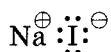
Решение. 1. Основное электронное состояние NaI (кривая 1) имеет ионный характер, возбужденное (кривая 2) — ковалентный.

2. Равновесное расстояние соответствует минимуму энергетической кривой и равно 2,7 Å.

3. В ковалентном состоянии одна пара электронов принадлежит обоим атомам:



В ионном состоянии электрон переходит от натрия к иоду:



4. Энергия перехода — 3,2 эВ. Частота поглощаемой волны — $25\,600 \text{ см}^{-1}$, длина — $\frac{1}{25\,600} \text{ см} = 390 \text{ нм}$. Максимум поглощения — ближний УФ, пары бесцветные.

5. Энергия основного состояния Na^+I^- , отсчитанная от энергии невозбужденных атомов, равна —3,1 эВ, а энергия разведенных на большое расстояние ионов Na^+ и I^- составляет 1,9 эВ. Энергия диссоциации Na^+I^- : $1,9 - (-3,1) = 5,0 \text{ эВ}$.

6. Согласно теории Бора энергия электрона на n -м энергетическом уровне в атоме с эффективным зарядом ядра Z_{eff} равна

$$E_n = -13,6 \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}.$$

Энергия ионизации атома Na:

$$I = E_{\infty} - E_3 = 0 - \left(-\frac{13,6 \cdot 1,84^2}{9} \right) = 5,1 \text{ эВ}.$$

7. Ковалентное состояние распадается на $\text{Na} + \text{I}$, ионное — на $\text{Na}^+ + \text{I}^-$; $E_{\text{ков}}(\infty) = 0$, $E_{\text{ион}}(\infty) = 2,0 \text{ эВ}$. По закону Гесса разность энергий ковалентного и ионного состояний молекулы (при больших межъядерных расстояниях) равна разности энергии ионизации атома Na и сродства к электрону атома I:

$$\Delta E = I_1(\text{Na}) - A(\text{I}) = 2,0 \text{ эВ},$$

откуда получаем $A(\text{I}) = 3,1 \text{ эВ}$.

8. Абсолютная электроотрицательность иода:

$$\text{ЭО(I)} = \frac{I_1(\text{I}) + A(\text{I})}{2} = 6,8 \text{ эВ.}$$

Отвeты.

2. 2,7 Å.

5. 5,0 эВ.

7. 3,1 эВ.

4. 390 нм.

6. 5,1 эВ.

8. 6,8 эВ.

Пример 5. Холодные и длинные молекулы Cs_2 . Димеры щелочных металлов типа M_2 представляют значительный интерес для лазерной химии как перспективные объекты для создания перестраиваемых лазеров и получения молекул с очень низкой температурой в газовой фазе.

На рис. 2.30 представлена зависимость потенциальной энергии молекулы Cs_2 от межъядерного расстояния для основного ($1(X)^1\Sigma_u^+$) и возбужденного ($3^1\Sigma_u^+$) состояний.

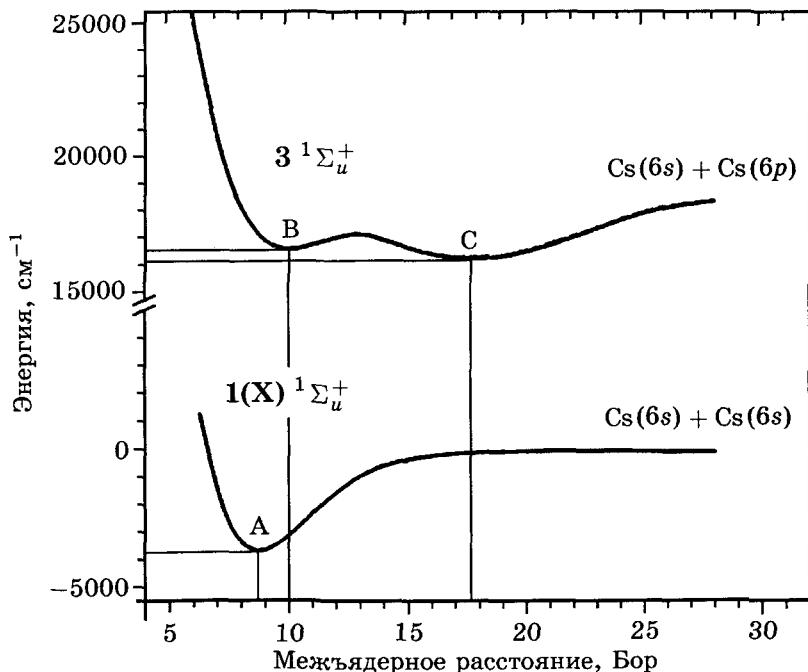


Рис. 2.30. Потенциальные кривые молекулы Cs_2

Буквы А, В и С обозначают минимумы на кривых потенциальной энергии.

1. Какое из трех состояний молекулы Cs_2 (А, В или С) является термодинамически стабильным? Объясните.

2. Какой из двух переходов, $\text{В} \rightarrow \text{С}$ или $\text{С} \rightarrow \text{В}$, может происходить самопроизвольно? Как называется процесс, за счет которого происходит переход?

3. Какую минимальную энергию (кДж/моль) нужно передать молекуле Cs_2 , чтобы она смогла перейти из состояния С в состояние В?

4. Молекула Cs_2 в состоянии С образуется из сверххолодных атомов Cs (обладающих очень малой кинетической энергией) при поглощении ими света. Определите длину волны света (нм). Во сколько раз расстояние между ядрами цезия в состоянии С больше, чем в основном состоянии А?

5. Сверххолодные молекулы Cs_2 в основном состоянии образуются при переходе с испусканием света из состояния В в основное состояние. Определите длину волны света (нм).

6. По энергетической диаграмме определите энергию электронного перехода $6s \rightarrow 6p$ (в см^{-1}) в атоме цезия.

Дополнительная информация:

$$1 \text{ Бор} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ м}; \quad 1 \text{ см}^{-1} = 12,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Решение. 1. Термодинамически стабильным является состояние с наименьшей энергией, т. е. А.

2. Благодаря туннелированию атом Cs может проникать сквозь энергетический барьер и молекула может переходить в состояние с меньшей энергией, т. е. из В в С. В состояние с большей энергией, из С в В, молекула самопроизвольно перейти не может.

3. Чтобы молекула смогла перейти в состояние В, ее энергия должна быть не меньше, чем энергия состояния В. Благодаря туннелированию атом Cs сможет пройти через потенциальный барьер, если молекуле сообщить энергию

$$\Delta E = E_{\text{В}} - E_{\text{С}} = 16\,600 - 16\,100 = 500 \text{ см}^{-1}.$$

Зная, что $1 \text{ см}^{-1} = 12,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, получаем

$$\Delta E = 500 \cdot 12,0 = 6\,000 \text{ Дж/моль} = 6,00 \text{ кДж/моль}.$$

4. Указанному переходу соответствует изменение энергии

$$\Delta E = 16\,100 - 0 = 16\,100 \text{ см}^{-1}.$$

Свет с энергией $16\,100 \text{ см}^{-1}$ имеет такую длину волны, что $16\,100$ таких длин приходится на 1 см , т. е. на метр приходится $1\,610\,000$ длин волны:

$$\lambda = \frac{1}{1\,610\,000} = 6,21 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 621 \text{ нм}.$$

Поглощение света происходит практически мгновенно, поэтому за время электронного перехода положение и скорость ядер практически не изменяются (принцип Франка—Кондона).

Отношение равновесных межъядерных расстояний в состояниях С и А равно

$$\frac{r_C}{r_A} = \frac{18}{8,9} = 2,0.$$

5. Испускание света, как и поглощение, происходит без изменения межъядерного расстояния, поэтому при переходе из В в основное электронное состояние изменение энергии составит

$$\Delta E = 16\,600 - (-3\,000) = 19\,600 \text{ см}^{-1}.$$

а длина волны света окажется равной

$$\lambda = \frac{1}{1\,960\,000} = 5,10 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 510 \text{ нм}.$$

6. Поскольку молекула Cs_2 в основном состоянии диссоциирует на два атома Cs в состоянии $6s$, а в возбужденном состоянии — на атомы в состояниях $6s$ и $6p$, искомая разница равна разнице в энергиях молекулы Cs_2 в основном и возбужденном состояниях при бесконечном межъядерном расстоянии:

$$\Delta E = 18\,400 - 0 = 18\,400 \text{ см}^{-1}.$$

О т в е т ы.

3. $6,00 \text{ кДж/моль}$.

5. 510 нм .

4. 621 нм ; $2,0$.

6. $18\,400 \text{ см}^{-1}$.

5.3. Молекулярные орбитали

Как в атомах, так и в молекулах каждому электронному состоянию соответствует электронная волновая функция. В молекулах эти функции называют молекулярными орбиталями (МО). Каждая МО зависит от трех пространственных координат

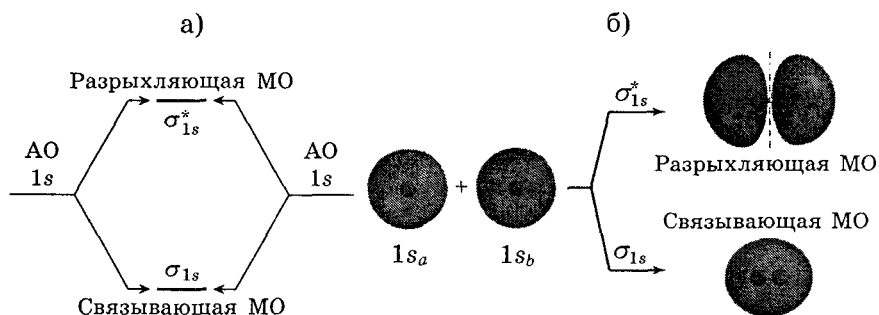


Рис. 2.31. Образование молекулярных σ -орбиталей из атомных s -орбиталей: а) уровни энергии; б) проекции волновых функций

нат: $\Psi(x, y, z)$ и описывает вероятность нахождения электрона в разных областях молекулы. Квадрат модуля волновой функции $|\Psi(x, y, z)|^2$ пропорционален вероятности нахождения электрона в точке с координатами x, y, z .

В атомах электроны притягиваются только к одному ядру, а в молекулах — сразу к нескольким ядрам, поэтому форма МО зависит от расположения ядер, т. е. от геометрии молекулы. При образовании молекулы из атомов электронные облака атомов перекрываются, атомные орбитали (АО) «перемешиваются» и из них получаются новые орбитали — молекулярные.

Если молекула образуется из двух одинаковых атомов, то при перекрывании двух атомных s -орбиталей образуются две МО: одна из них имеет меньшую энергию, чем АО, а другая — большую (рис. 2.31). Первую орбиталь называют связывающей, а вторую — разрыхляющей или антисвязывающей (ее обозначают звездочкой). Наличие электрона на связывающей орбитали приводит к упрочению химической связи, а на разрыхляющей — к ослаблению связи вплоть до полного ее разрыва. Электронная плотность связывающей орбитали сосредоточена между атомами, а разрыхляющей — за ними.

Отметим, что s -орбитали всегда перекрываются по линии, соединяющей ядра атомов, а p -орбитали одинаковых атомов могут перекрываться как по линии, соединяющей ядра (рис. 2.32, а), так и вне этой линии (рис. 2.32, б). МО второго типа называют π -орбиталями.

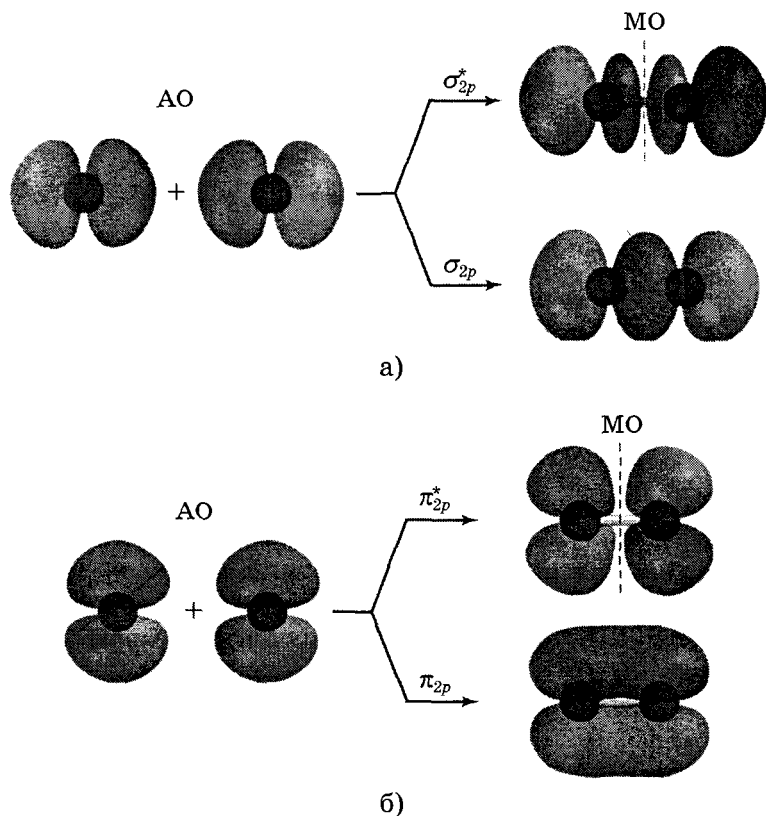


Рис. 2.32. Образование молекулярных σ - и π -орбиталей из атомных p -орбиталей

Молекулярные орбитали заполняются электронами в соответствии с такими же принципами, как и атомные.

1. *Принцип наименьшей энергии*: МО заполняются электронами в порядке увеличения их энергии.

2. *Принцип Паули*: на каждой МО может находиться не более двух электронов.

3. *Правило Хунда*: на орбиталях с одинаковой энергией электроны стремятся расположиться так, чтобы суммарный спин был максимальным. Например, в молекуле кислорода O_2 двенадцать валентных электронов, по 6 от каждого атома.

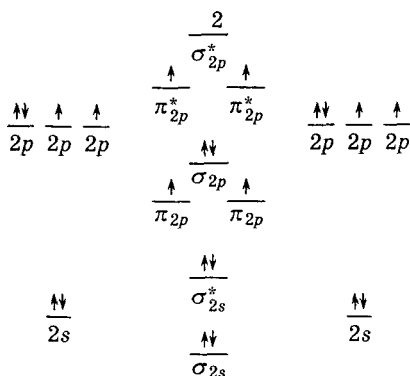


Рис. 2.33. Заполнение МО электронами в молекуле O_2

Согласно правилу Хунда в основном состоянии молекула O_2 имеет два неспаренных электрона (рис. 2.33).

Порядок связи (ПС) в двухатомных молекулах определяется числом электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях:

$$\text{ПС} = \frac{\text{число связ. эл.} - \text{число разр. эл.}}{2}$$

Например, в молекуле O_2 из 12 валентных электронов 8 находятся на связывающих орбиталях, а 4 — на разрыхляющих. Порядок связи равен $\frac{8 - 4}{2} = 2$.

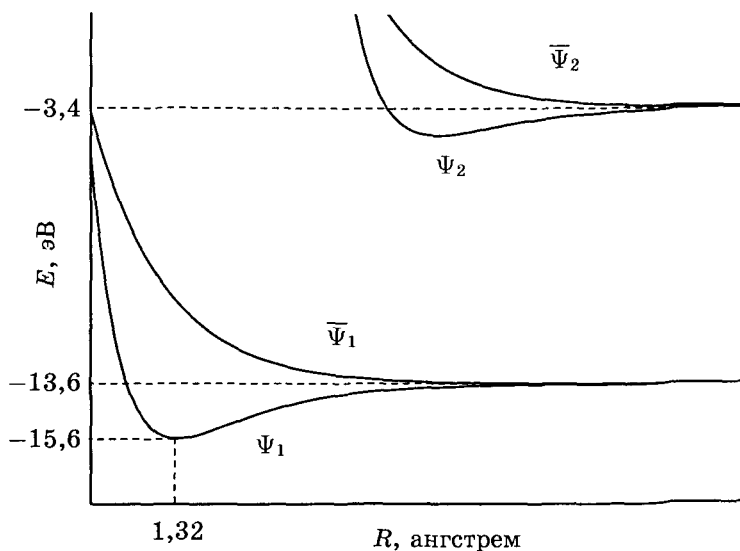
При взаимодействии разных атомов также образуются связывающие и разрыхляющие орбитали. Современные методы квантовой химии позволяют рассчитывать энергию и форму МО в сложных молекулах, содержащих десятки атомов. В таких молекулах могут существовать орбитали, связывающие между собой несколько атомов (такие орбитали называют многоцентровыми). А в металлах в образовании каждой МО участвуют все атомы.

Пример 6 (МХО, 2001, Индия). Молекулярные орбитали. Молекулярные орбитали молекулярного иона водорода (H_2^+) можно приближенно представить как линейную комбинацию атомных орбиталей, центрированных на каждом из ядер моле-

кулы. Рассмотрим (ненормированные) молекулярные орбитали, построенные из $1s$ - и $2s$ -орбиталей двух атомов водорода, например А и В:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \Psi_{1s}^A + \Psi_{1s}^B, & \Psi_2 &= \Psi_{2s}^A + \Psi_{2s}^B, \\ \bar{\Psi}_1 &= \Psi_{1s}^A - \Psi_{1s}^B, & \bar{\Psi}_2 &= \Psi_{2s}^A - \Psi_{2s}^B.\end{aligned}$$

Зависимость энергии этих волновых функций от межъядерного расстояния приведена на рисунке:



1. Укажите связывающие и разрыхляющие орбитали. Объясните качественно, почему одни орбитали связывающие, а другие разрыхляющие.

2. Определите равновесное межъядерное расстояние R_e и энергию диссоциации D основного состояния H_2^+ .

3. На какие атомные состояния диссоциирует возбужденное состояние Ψ_2 молекулярного иона H_2^+ ?

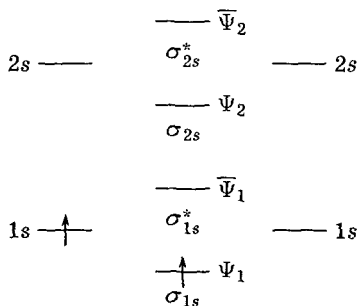
При ответе на следующие вопросы можно допустить, что зависимость энергии от межъядерного расстояния в молекулах H_2 и He_2 такая же, как и в H_2^+ .

4. Объясните, почему полный электронный спин основного состояния нейтральной молекулы H_2 равен нулю.

5. Напишите электронную конфигурацию первого возбужденного состояния молекулы H_2 . Предскажите, будет ли это состояние связанным или распадным (несвязанным).

6. Молекулу He_2 в основном состоянии получить трудно, однако ее наблюдали в возбужденных состояниях. Объясните, почему это возможно.

Решение. 1. На связывающей орбитали энергия молекулы меньше, чем энергия атомов, а на разрыхляющей — больше. Связывающие МО — Ψ_1 и Ψ_2 , разрыхляющие — $\bar{\Psi}_1$ и $\bar{\Psi}_2$. В основном состоянии единственный электрон иона H_2^+ находится на связывающей орбитали Ψ_1 .



2. Равновесное состояние соответствует минимуму потенциальной кривой H_2^+ и равно $1,32 \text{ \AA}$. Энергия диссоциации:

$$-13,6 - (-15,6) = 2,0 \text{ эВ.}$$

3. Возбужденное электронное состояние Ψ_2 диссоциирует на ион H^+ , у которого нет электрона, и атом H с энергией электрона $-3,4 \text{ эВ}$. В теории Бора атома водорода энергия электрона на n -м уровне равна

$$E = -\frac{13,6}{n^2} = -3,4 \text{ эВ,}$$

откуда получаем $n = 2$. Это первое возбужденное состояние атома, т. е. $2s$.

4. В молекуле H_2 на σ_{1s} -орбитали находятся два электрона с противоположными проекциями спина, поэтому суммарный электронный спин молекулы равен 0.

5. В первом возбужденном состоянии H_2 один электрон переходит со связывающей МО σ_{1s} на разрыхляющую МО σ_{1s}^* . В этом состоянии число электронов на связывающих и разрых-

ляющих МО одинаково, поэтому порядок связи между атомами равен 0 и молекула неустойчива: состояние несвязанное.

6. См. пример 3.

Ответы. 2. $R_e = 1,32 \text{ \AA}$, $D = 2,0 \text{ эВ}$.

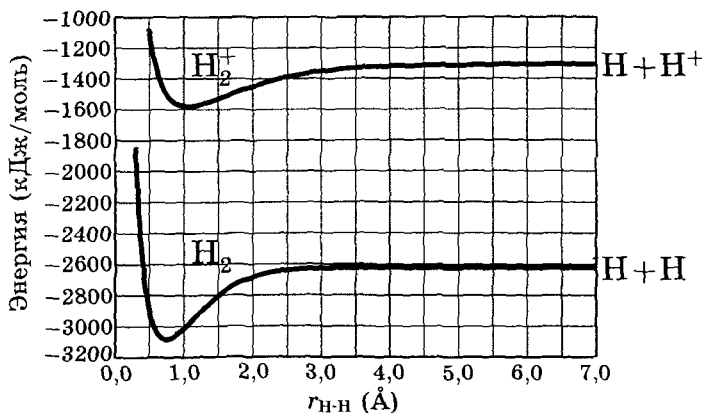
3. $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}(1s)$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Для качественной оценки порядков связей между атомами можно пользоваться межъядерными расстояниями. Известно, что в молекуле BF_3 расстояние $r(\text{B}-\text{F}) = 0,130 \text{ нм}$. В то же время в ионе $[\text{BF}_4]^-$, где связи $\text{B}-\text{F}$ имеют порядок 1, $r(\text{B}-\text{F}) = 0,140 \text{ нм}$. Это означает, что в молекуле BF_3 порядок связи $\text{B}-\text{F}$ больше единицы. Откуда взялось дополнительное связывание между атомами бора и фтора? Нарисуйте возможные электронные структуры фторида бора BF_3 , описывающие это дополнительное связывание. Каков средний порядок связей $\text{B}-\text{F}$ в рамках предложенной вами модели?

Ответ. Средний порядок связи $-\frac{4}{3}$.

2 (МХО, 2003, Греция). Молекула водорода.



На рисунке приведены кривые электронной энергии молекулы H_2 и катиона H_2^+ . Используя информацию, приведенную на рисунке, ответьте на следующие вопросы.

1. Чему равны равновесные длины связей в молекулах H_2 и H_2^+ ?

2. Чему равны энергии связей в молекулах H_2 и H_2^+ ?

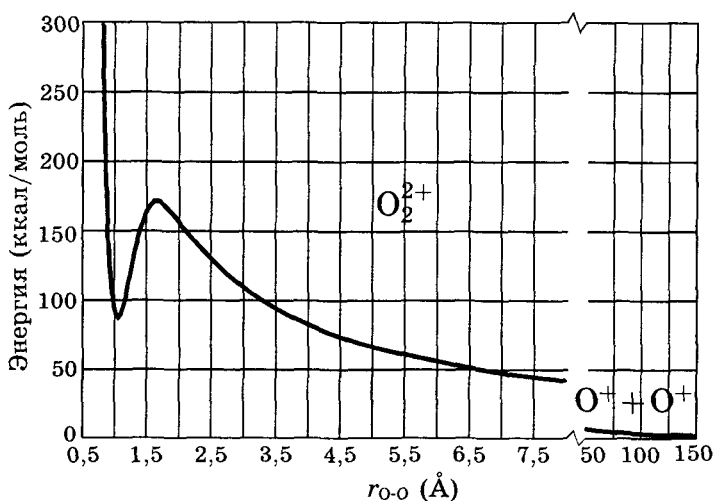
3. Чему равна энергия ионизации молекулы H_2 ?
4. Чему равна энергия ионизации атома водорода?
5. Молекулу H_2 ионизуют светом с частотой $3,9 \cdot 10^{15}$ Гц. Чему равна скорость вылетающих электронов (колебательной энергией молекул пренебречь)?

Ответы.

- | | |
|---|------------------------------|
| 1. $0,75 \text{ \AA}$, $1,05 \text{ \AA}$. | 3. 1500 кДж/моль . |
| 2. 460 кДж/моль
и 270 кДж/моль . | 4. 1310 кДж/моль . |
| | 5. 492 км/с . |

3 (МХО, 2003, Греция). Молекула O_2^{2+} на первый взгляд не должна существовать. В самом деле, если сближать два положительно заряженных иона кислорода O^+ , то они будут отталкиваться, энергия будет увеличиваться и молекулярный катион не сможет образоваться. Однако ион O_2^{2+} был обнаружен экспериментально в начале 1960-х гг. Это означает, что ковалентная связь настолько прочна, что стабилизирует молекулу, несмотря на значительное кулоновское отталкивание при малых расстояниях. Каждый ион O^+ имеет три неспаренных p -электрона, которые образуют тройную связь: $[O \equiv O]^{2+}$.

На графике изображена энергетическая кривая O_2^{2+} , которую из-за ее формы называют «вулканическим потенциалом».

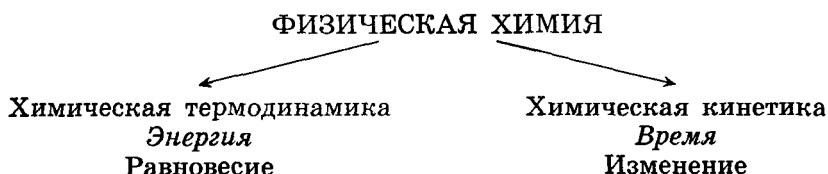


- Эткинс П.* Кванты. Справочник концепций. — М.: Наука, 1977.
К § 4, 5:
- Грей Г.* Электроны и химическая связь. — М.: Мир, 1967.
- Полинг Л.* Природа химической связи. — М.: Госхимиздат, 1947.
- Полинг Л.* Общая химия. — М.: Мир, 1974.
- Шрайвер Д., Эткинс П.* Неорганическая химия: В 2 т. — М. : Мир, 2004.
- Эткинс П.* Кванты. Справочник концепций. — М.: Наука, 1977.

Глава 3

Химическая термодинамика

Изучением химических процессов с помощью физических теорий и методов занимается физическая химия. Основные физические величины — энергия и время. С каждой из них связан свой раздел физической химии: химическая термодинамика изучает энергетические эффекты в химии, а химическая кинетика позволяет описать течение химических реакций во времени:



Химическая термодинамика — раздел физической химии, который изучает равновесные химические системы и описывает взаимные превращения теплоты и энергии в химических процессах. С помощью химической термодинамики можно решать многие практически важные задачи:

- 1) измерять и рассчитывать тепловые эффекты химических реакций;
- 2) определять, в какую сторону пойдет реакция при данных условиях;
- 3) рассчитывать количественный состав равновесных смесей.

Связь и различие между кинетикой и термодинамикой демонстрирует энергетическая диаграмма химической реакции, которая изображает изменение энергии веществ в ходе реакции (рис. 3.1).

Химическая термодинамика исследует только начальный и конечный участки энергетической кривой, которые определяют тепловой эффект Q (ΔH) и равновесные характеристики

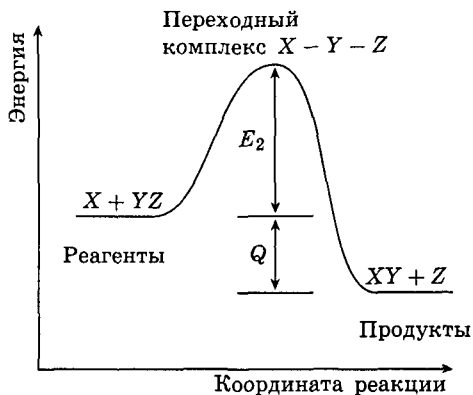


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма химической реакции

химической реакции — изменение энергии Гиббса и константу равновесия. Химическая кинетика исследует левую половину кривой: от исходных веществ до переходного состояния (E_a — энергия активации); именно этот участок определяет скорость реакции.

В основе термодинамики лежит постулат о равновесии:

любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

Этот постулат ограничивает круг систем, которые описывает термодинамика. Он не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц. Системы галактического размера самопроизвольно не могут прийти в состояние равновесия благодаря далекодействующим гравитационным силам. Системы с малым числом частиц способны самопроизвольно выходить из состояния равновесия; это явление называют *флуктуациями*. В статистической физике показано, что относительная величина флуктуаций термодинамических величин имеет порядок $\frac{1}{\sqrt{N}}$, где N — число частиц в системе. Если считать, что относительные значения меньше 10^{-9} невозможно обнаружить

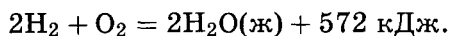
экспериментально, то число частиц в термодинамической системе должно составлять не менее 10^{18} .

Самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное называют *релаксацией*. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации, он утверждает, что равновесное состояние системы будет обязательно достигнуто, но длительность такого процесса никак не определена. В классической равновесной термодинамике вообще нет времени.

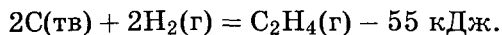
Перейдем к решению практических задач термодинамики.

§ 1. Тепловые эффекты химических реакций

Тепловой эффект (теплота реакции) — количество теплоты, выделенное или поглощенное химической системой при протекании в ней химической реакции. Теплота выделяется или поглощается, потому что исходные вещества и продукты реакции обладают разным запасом энергии. Тепловой эффект обозначают символом Q ; его измеряют в кДж или ккал ($1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кДж}$). Тепловой эффект реакции считается положительным ($Q > 0$) и реакция называется *экзотермической*, если теплота выделяется, например



Тепловой эффект реакции считается отрицательным ($Q < 0$) и реакция называется *эндотермической*, если теплота поглощается, например



В физической химии теплоту реакции выражают через изменение термодинамических функций — внутренней энергии и энтальпии.

Внутренняя энергия U — полная энергия системы за вычетом энергии ее движения как целого и энергии взаимодействия с окружающим миром. Внутренняя энергия складывается из кинетической энергии движения ядер, электронов, молекул и энергии взаимодействия этих частиц.

Если реакция происходит при постоянном объеме, то тепловой эффект связан с изменением внутренней энергии системы

$\Delta_r U$ (индекс «r» — от слова «reaction»):

$$Q_V = -\Delta_r U = U_1 - U_2,$$

где U_1 — общая внутренняя энергия исходных веществ, а U_2 — продуктов реакции.

Энтальпия H — термодинамическая функция, которая учитывает возможность совершения системой механической работы (pV):

$$H = U + pV.$$

Если реакция происходит при постоянном давлении, то тепловой эффект связан с изменением энтальпии системы $\Delta_r H$:

$$Q_p = -\Delta_r H = H_1 - H_2,$$

где H_1 — общая энтальпия исходных веществ, а H_2 — продуктов реакции.

Так как многие химические реакции происходят при постоянном давлении, под тепловым эффектом по умолчанию понимают изменение энтальпии в результате химической реакции ($\Delta_r H$).

Тепловой эффект любой реакции зависит от температуры, которую указывают как индекс у обозначения термодинамической функции, например U_{298} или H_{373} . Если температура не указана, то ее считают равной 25°C (298 K). Большинство справочных данных о тепловых эффектах относятся именно к этой температуре. Зависимость энтальпии реакции от температуры определяется теплоемкостями веществ и описывается уравнением Кирхгофа:

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta_r C_p \quad (\text{дифференциальная форма}),$$

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T) dT \quad (\text{интегральная форма}),$$

где $\Delta_r C_p$ — разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ. Если разница $T_2 - T_1$ невелика, то можно принять $\Delta_r C_p = \text{const}$.

Уравнение реакции, в котором приводится тепловой эффект, называют термохимическим уравнением. Все расчеты

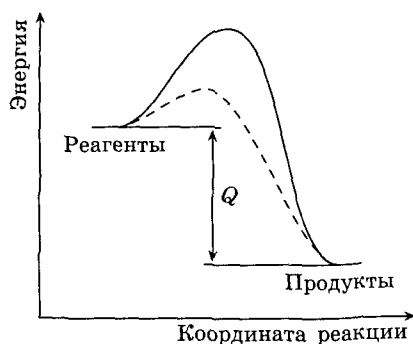


Рис. 3.2. Тепловой эффект не зависит от промежуточных продуктов химической реакции

по термохимическим уравнениям основаны на двух свойствах термодинамических функций — внутренней энергии U и энтальпии H :

1) эти функции экстенсивные, т. е. прямо пропорциональны количеству вещества;

2) U и H — функции состояния, т. е. их изменение не зависит от пути реакции. Последнее утверждение составляет суть закона Гесса:

тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объеме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции).*

Закон Гесса можно проиллюстрировать с помощью энергетической кривой химической реакции. Если одна и та же реакция может протекать через разные стадии, то соответствующие энергетические кривые отличаются промежуточными участками (рис. 3.2); но начальный и конечный участки во всех случаях одинаковы, а именно они и определяют тепловой эффект, который не зависит от промежуточных продуктов.

Закон Гесса позволяет выразить теплоту любой химической реакции через теплоты образования продуктов и реагентов.

* Обратите внимание на то, что для выполнения закона Гесса *не требуется* постоянство температуры (см. задачу 13 про теплоту сгорания).

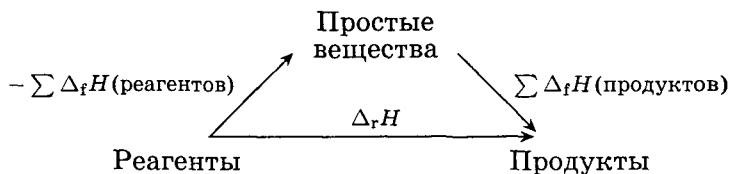


Рис. 3.3. Расчет энтальпии реакции через теплоты образования

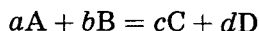
Вот как это делается. Представим себе любую реакцию превращения реагентов в продукты; допустим, она происходит непосредственно, т. е. в одну стадию (рис. 3.3), при этом изменение энтальпии составляет $\Delta_r H$.

Эту же реакцию можно (мысленно, не обязательно практически) провести в две стадии: сначала «разложить» все реагенты на простые вещества, а потом из простых веществ «собрать» продукты реакции. Первая реакция обратна синтезу всех реагентов из простых веществ, поэтому ее теплота равна сумме теплот образования ($\Delta_f H$) реагентов, взятой с обратным знаком: $\Delta H_1 = -\sum \Delta_f H$ (реагентов). Теплота второй реакции по определению равна сумме теплот образования продуктов: $\Delta H_2 = \sum \Delta_f H$ (продуктов). Суммарный результат этих двух реакций — такой же, как и при одностадийном превращении, поэтому

энтальпия химической реакции равна сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H (\text{продуктов}) - \sum \Delta_f H (\text{реагентов}).$$

Если в уравнении реакции есть стехиометрические коэффициенты, отличные от единицы, их необходимо учитывать при расчете теплового эффекта. Для реакции вида



тепловой эффект равен

$$\Delta_r H = c \cdot \Delta_f H(C) + d \cdot \Delta_f H(D) - a \cdot \Delta_f H(A) - b \cdot \Delta_f H(B)$$

Теплоту реакции можно выразить не только через теплоты образования, но и через другие характеристики реагентов

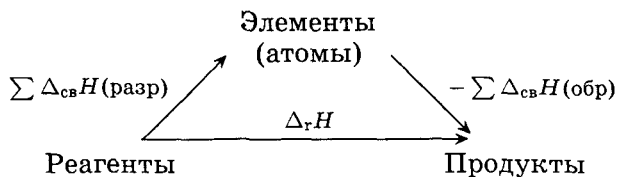
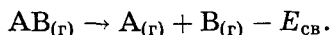


Рис. 3.4. Расчет энтальпии реакции через энергии связей

и продуктов, например энергии связей. Обычно такой подход используют для реакций с участием газообразных веществ. *Энергия связи* $A-B$ — это энергия, необходимая для разрыва связи и разведения образующихся частиц A и B на бесконечное расстояние. Энергии связей всегда положительны. Как и теплоты образования, их измеряют в кДж/моль. При разрыве связи энергия поглощается, поэтому теплота реакции равна энергии связи с обратным знаком*):



Для того чтобы выразить теплоту реакции через энергии связи, используем такой подход: сначала (мысленно) «разложим» все реагенты на элементы, т. е. атомы, а потом из этих атомов «соберем» продукты реакции (рис. 3.4).

В первой реакции все «старые» химические связи разрываются, теплота реакции равна сумме энергий всех этих связей: $\Delta H_1 = \sum E_{\text{св}}(\text{разр})$. Во второй реакции образуются новые химические связи, теплота выделяется: она равна сумме энергий всех образующихся связей (с обратным знаком, так как энергия связи положительна): $\Delta H_2 = -\sum E_{\text{св}}(\text{обр})$. Сумма теплот этих двух стадий по закону Гесса и составляет тепловой эффект реакции превращения реагентов в продукты.

Энтальпия химической реакции равна сумме энергий разрывающихся связей за вычетом суммы энергий образующихся связей:

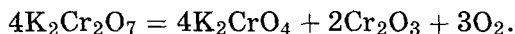
$$\Delta_r H = \sum E_{\text{св}}(\text{разр}) - \sum E_{\text{св}}(\text{обр}).$$

*) Δ изменение энтальпии в этой реакции равно энергии связи.

Разумеется, при расчете необходимо учитывать число образующихся или разрываемых связей.

Пример 1 (МГУ, 2000). Для полного разложения некоторого количества дихромата калия потребовалось 99,5 кДж теплоты. Рассчитайте массу образовавшегося при этом кислорода. Энтальпии образования $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4 и Cr_2O_3 равны -2068 , -1398 и -1141 кДж/моль соответственно.

Решение. Уравнение реакции разложения имеет вид



По закону Гесса

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= 4\Delta_f H(K_2CrO_4) + 2\Delta_f H(Cr_2O_3) - 4\Delta_f H(K_2Cr_2O_7) = \\ &= 4 \cdot (-1398) + 2 \cdot (-1141) - 4 \cdot (-2068) = 398 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

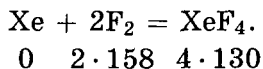
При выделении 3 моль O_2 (массой $3 \cdot 32 = 96$ г) поглотилось 398 кДж, а при выделении x г O_2 поглотилось 99,5 кДж. Итак,

$$x = \frac{96 \cdot 99,5}{398} = 24 \text{ г.}$$

Ответ. 24 г O_2 .

Пример 2. Определите теплоту образования XeF_4 из простых веществ, если известно, что энергия связи $Xe-F$ в этом соединении равна 130 кДж/моль, а энергия связи в молекуле F_2 равна 158 кДж/моль.

Решение. Запишем уравнение реакции образования фторида ксенона (IV) из простых веществ:



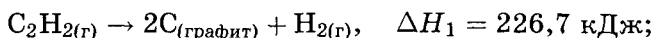
При образовании одного моля XeF_4 разрываются два моля связей $F-F$ в молекулах F_2 и образуются 4 моля связей $Xe-F$ в XeF_4 , поэтому

$$\begin{aligned}\Delta_f H(XeF_4) &= 2 \cdot E_{св}(F-F) - 4 \cdot E_{св}(Xe-F) = \\ &= 2 \cdot 158 - 4 \cdot 130 = -204 \text{ кДж/моль;}\end{aligned}$$

XeF_4 —экзотермическое соединение.

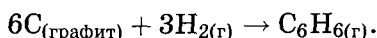
Ответ. -204 кДж/моль.

Пример 3 (МГУ, 2002). Известны тепловые эффекты следующих реакций:

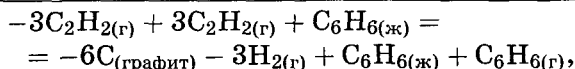
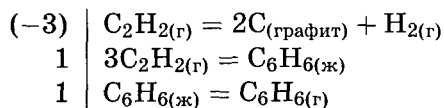


Рассчитайте энтальпию образования газообразного бензола из графита и водорода.

Решение. Необходимо найти теплоту реакции:



Эту реакцию можно представить как комбинацию трех заданных реакций со следующими коэффициентами:



или



Отсюда искомая теплота реакции равна

$$\Delta_{\text{г}}H = -3\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 82,9 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ. 82,9 кДж/моль.

Пример 4 (МГУ, 2002). При сгорании 11,0 г пропана выделилось 555 кДж теплоты. При сгорании 11,5 г смеси пентана и гексана выделилось 564 кДж теплоты. Каково молярное соотношение пентана и гексана в смеси, если известно, что в гомологическом ряду алканов теплота сгорания увеличивается на 660 кДж на каждый моль CH_2 -групп?

Решение. По условию

$$\nu(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{11}{44} = 0,25 \text{ моль}.$$

При сгорании 0,25 моля выделилось 555 кДж теплоты, значит, при сгорании 1 моля C_3H_8 выделится

$$555 \cdot 4 = 2220 \text{ кДж/моль}.$$

Теплота сгорания C_5H_{12} , в молекуле которого на 2 группы CH_2 больше, чем в молекуле пропана, составит

$$Q_{\text{сгор}}(C_5H_{12}) = 2 \cdot 220 + 2 \cdot 660 = 3 \cdot 540 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота сгорания C_6H_{14} , в молекуле которого на 3 группы CH_2 больше, чем в молекуле пропана, равна

$$Q_{\text{сгор}}(C_6H_{14}) = 2 \cdot 220 + 3 \cdot 660 = 4 \cdot 200 \text{ кДж/моль.}$$

Пусть в смеси было x молей C_5H_{12} и y молей C_6H_{14} . Составим систему уравнений, выразив через x и y массу смеси и теплоту ее сгорания:

$$\begin{cases} 72x + 86y = 11,5, \\ 3 \cdot 540x + 4 \cdot 200y = 564,0; \end{cases}$$

$x = 0,1$, $y = 0,05$. Тогда

$$\frac{\nu(C_5H_{12})}{\nu(C_6H_{14})} = \frac{x}{y} = \frac{0,1}{0,05} = 2 : 1.$$

О т в е т. $\nu(C_5H_{12}) : \nu(C_6H_{14}) = 2 : 1$.

Задачи для самостоятельного решения

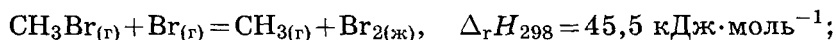
1 (МГУ, 2001). При полном сгорании некоторого количества дисульфида железа (II) выделилось 832 кДж теплоты. Рассчитайте массу образовавшегося при этом оксида железа (III). Энтальпии образования FeS_2 , Fe_2O_3 и SO_2 равны -174 , -824 и -297 кДж/моль соответственно.

О т в е т. $m(Fe_2O_3) = 80$ г.

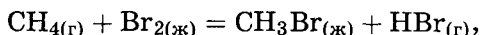
2 (МГУ, 2001). При полном разложения некоторого количества дихромата аммония выделилось 159 кДж теплоты. Рассчитайте массу образовавшегося при этом азота. Энтальпии образования $(NH_4)_2Cr_2O_7$, Cr_2O_3 и H_2O равны $-1 \cdot 808$, $-1 \cdot 141$ и -286 кДж/моль соответственно.

О т в е т. $m(N_2) = 9,3$ г.

3. Известны тепловые эффекты следующих реакций:



Рассчитайте энтальпию реакции



если энергия связи в молекуле HBr равна $366,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ. $\Delta_r H_{298} = 2,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

4. Энергия химической связи в молекуле оксида углерода (II) составляет 1076 кДж/моль . Рассчитайте максимальное значение длины волны, способной вызвать диссоциацию на атомарные продукты молекулы оксида углерода.

Ответ. $111,3 \text{ нм}$.

5. Энергия связи N—F в молекуле NF_3 составляет 281 кДж/моль . Рассчитайте энтальпию образования трифторида азота из простых веществ при стандартных условиях, если энергии связей в молекулах N_2 и F_2 составляют соответственно 945 и 159 кДж/моль .

Ответ. $\Delta_f H^\circ(\text{NF}_3) = -132 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6. Энтальпия образования NH_3 из простых веществ при стандартных условиях составляет 46 кДж/моль . Рассчитайте энергию связи N—H в молекуле аммиака, если энергии связей в молекулах H_2 и N_2 составляют соответственно 436 и 945 кДж/моль .

Ответ. $E(\text{N—H}) = 360 \text{ кДж/моль}$.

7 (МГУ, 2002). При сгорании $5,6 \text{ г}$ оксида углерода выделяется $56,58 \text{ кДж}$ теплоты, а при взаимодействии $10,8 \text{ г}$ FeO с оксидом углерода (II) выделяется $2,13 \text{ кДж}$ теплоты. Рассчитайте энтальпию образования оксида железа (II).

Ответ. $\Delta_f H(\text{FeO}) = -268,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8 (МГУ, 2002). При окислении $3,6 \text{ г}$ углерода кислородом до CO выделяется $33,18 \text{ кДж}$ теплоты, а на полное восстановление 32 г Fe_2O_3 углеродом необходимо $97,96 \text{ кДж}$ теплоты. Рассчитайте теплоту образования Fe_2O_3 .

Ответ. $\Delta_f H(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -821,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

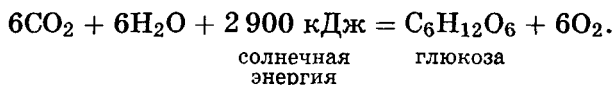
9 (МГУ, 2002). При сгорании $17,2 \text{ г}$ гексана выделилось 840 кДж теплоты. При сгорании $41,8 \text{ г}$ смеси бутана и пентана выделилось 2058 кДж теплоты. Каково молярное соотношение бутана и пентана в смеси, если известно, что в гомологическом ряду алканов теплота сгорания увеличивается на 660 кДж на каждый моль CH_2 -групп?

Ответ. $\nu(\text{C}_4\text{H}_{10}) : \nu(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 1 : 5$.

10. Человеческий организм в среднем выделяет 10^4 кДж в день благодаря метаболическим процессам. Основной механизм потери этой энергии — испарение воды. Какую массу воды должен ежедневно испарять организм для поддержания постоянной температуры? Удельная теплота испарения воды равна $2\,260 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$. На сколько градусов повысилась бы температура тела, если бы организм был изолированной системой? Примите, что средняя масса человека составляет 65 кг, а теплоемкость равна теплоемкости жидкой воды.

Ответ. 4,4 кг воды; на 37 градусов.

11 (Сорос, 1999). В зеленых растениях осуществляется фотосинтез — получение глюкозы и кислорода под действием света:



Один квадратный метр зеленых листьев в умеренном климате за день поглощает в среднем 20 000 кДж солнечной энергии. Около 1,2 % поглощенной энергии расходуется на фотосинтез. Суточная потребность человека в энергии — около 10 000 кДж, в кислороде — около 700 г.

1. Вычислите, сколько квадратных метров зеленых растений нужно для обеспечения человека:

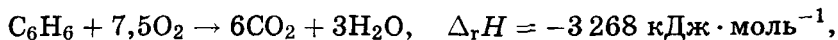
а) энергией (считая, что с глюкозой человек получит всю запасенную растением энергию);

б) кислородом.

2. Почему для обеспечения человека реально нужна большая площадь зеленых растений?

Ответы. 1. а) 42 м^2 ; б) 44 м^2 .

12 (МХО, 2004, Германия). Бензол и циклогексан. Используя закон Гесса, рассчитайте энтальпию гидрирования бензола по энтальпиям сгорания бензола, циклогексана и водорода:



Разницу в энергии между кекулевской и реальной структурой бензола можно оценить, сравнивая теоретическую и экспериментальную энтальпии гидрирования бензола. Энтальпия гидрирования циклогексена равна $-120 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это значение можно считать энтальпией гидрирования двойной связи. Рассчитайте теоретическую энтальпию гидрирования шестичленного цикла с тремя двойными связями и сравните ее с полученным выше значением. Чем объясняется разница между этими значениями?

Ответ. $\Delta H_{\text{эксп}} = -215 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,
 $\Delta H_{\text{теор}} = -360 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

13 (МХО, 2004, Германия). Энергия сгорания. 1. Напишите уравнения полного сгорания газообразных пропана и бутана на воздухе. В уравнениях укажите агрегатное состояние веществ ((ж), (г) или (т)) при стандартном давлении и температуре 25°C .

2. Рассчитайте энтальпии сгорания 1 моля пропана и бутана. Реагенты и продукты находятся при указанных выше условиях.

3. Сколько воздуха (объемный состав — 21 % кислорода и 79 % азота) потребуется для сгорания 1 моля пропана и бутана? Примите, что кислород и азот — идеальные газы.

Продукты сгорания обычно образуются не при комнатной, а при более высокой температуре. Предположим, что в указанных выше реакциях исходные вещества находятся при температуре 25°C , а продукты — при 100°C , давление везде стандартное.

4. Рассчитайте энтальпии сгорания 1 моля пропана и бутана при этих условиях.

5. Какова энергетическая эффективность процесса из п. 4 в процентах по отношению к процессу из п. 2? В каком виде находится избыточная энергия?

6. Рассчитайте эффективность процесса сгорания как функцию температуры продуктов в интервале $25 - 300^\circ\text{C}$ (реагенты находятся при 25°C). Постройте график этой функции. Считайте, что вода не конденсируется.

7. Сравните между собой энтальпии сгорания 1 литра жидкого пропана и жидкого бутана (температура продуктов сго-

рания 100°C). Плотности жидкостей: пропан — $0,493 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, бутан — $0,573 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Термохимические данные:

Вещество	$\Delta_f H^{\circ}$, кДж · моль $^{-1}$	C_p , Дж · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$
Пропан(г)	-103,8	73,6
Бутан(г)	-125,7	140,6
CO ₂ (г)	-393,5	37,1
H ₂ O(ж)	-285,8	75,3
H ₂ O(г)	-241,8	33,6
O ₂ (г)	0	29,4
N ₂ (г)	0	29,1

О т в е т ы.

2. $\Delta_c H(\text{C}_3\text{H}_8) = -2\,220 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,

$\Delta_c H(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -2\,877 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3. 582 л для C₃H₈; 756 л для C₄H₁₀.

4. $\Delta_c H(\text{C}_3\text{H}_8) = -1\,984,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,

$\Delta_c H(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -2\,580 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

5. 89,4 %, 89,7 %.

6. Пропан: $\eta(T) = 1 - 3,879 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298,15)$,

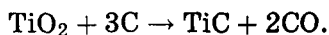
бутан: $\eta(T) = 1 - 3,863 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 298,15)$.

7. Пропан: $E_{\text{сгор}} = 22,19 \text{ МДж/л}$,

бутан: $E_{\text{сгор}} = 25,44 \text{ МДж/л}$.

14 (МХО, 2004, Германия). Карбид титана — твердое вещество для высоких технологий. Карбиды переходных металлов, такие как TiC, широко используются для производства режущих и шлифовальных инструментов, поскольку они обладают высокой твердостью, устойчивы к коррозии и тугоплавки. Кроме того, карбид титана имеет высокую электропроводность, которая почти не зависит от температуры, поэтому его применяют в электронной промышленности. В технике TiC получают восстановлением TiO₂ углеродом. Непосредственно измерить теплоту этой реакции довольно трудно. Однако можно определить теплоты сгорания простых веществ и самого TiC, из которых, используя закон Гесса, можно рассчитать необходимые термодинамические данные.

Рассчитайте энтальпию реакции промышленного получения TiC:



Необходимые данные:

$$\Delta_f H(\text{TiO}_2) = -944,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_f H(\text{CO}) = -110,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_r H(\text{TiC} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{CO}) = -870,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ. $\Delta_r H = 539,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

15 (МХО, 2004, Германия). Теплопроводность. При проектировании жилых зданий учитывают теплопроводность несущих конструкций — стен, пола и потолка. Теплопроводность некоторых строительных материалов приведена в табл. 3.1.

1. Рассчитайте поток тепла через кирпичные стены общей площадью 150 м^2 (это типичное значение для коттеджа в Центральной Европе) толщиной 24 см и 36 см. Температура внутри дома равна 25°C , а снаружи 10°C .

2. Потери тепла можно уменьшить при использовании полистирола в качестве изолятора. Рассчитайте потери тепла в слое полистирола толщиной 10 см и площадью 150 м^2 .

Если стена состоит из нескольких слоев, то для расчета теплопроводности вводят понятие коэффициента теплопередачи Λ^{-1} :

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} + \frac{d_3}{\lambda_3} + \dots$$

Используя этот коэффициент, для различных частей дома (окна, стены) можно рассчитать диатермический коэффициент:

$$k = \frac{\Lambda_1 A_1}{A_{\text{общ}}} + \frac{\Lambda_2 A_2}{A_{\text{общ}}} + \frac{\Lambda_3 A_3}{A_{\text{общ}}} + \dots$$

Хорошая теплоизоляция позволяет не только экономить энергию, но и уменьшает выбросы CO_2 в атмосферу. В современном энергосберегающем доме диатермический коэффициент не превышает $0,50 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

3. Какова должна быть толщина кирпичных стен, чтобы диатермический коэффициент удовлетворял этому условию?

4. Толщину стен можно уменьшить, если использовать теплоизоляцию. Типичная стена включает наружный кирпичный

слой толщиной $d_1 = 15$ см, слой бетона толщиной $d_2 = 10$ см, изоляционный слой (пенополистирол) толщиной d_3 и внутренний слой гипса толщиной $d_4 = 5$ см. Рассчитайте толщину изоляционного слоя и общую толщину стены, необходимую для того, чтобы дом удовлетворял критериям энергосбережения.

5. Окна увеличивают среднюю потерю энергии. Предположим, что стена площадью 15 м^2 имеет такой же состав, как в п. 4, и включает окно площадью 4 м^2 со средним диатермическим коэффициентом $0,70 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$. На сколько процентов надо увеличить толщину изоляционного слоя, чтобы достичь прежнего значения k ? Поток тепла через стену равен

$$P_w = \frac{A}{d} \lambda (T_2 - T_1),$$

где A — площадь, d — толщина, λ — теплопроводность, T — температура.

Таблица 3.1

Теплопроводность различных материалов

Материал	$\lambda, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
Бетон	1,10
Строительный кирпич	0,81
Пенополистирол	0,040
Линолеум	0,17
Гипс	0,35

Ответы.

- $P_w = 7,59 \text{ кВт}$,
 $P_w = 5,06 \text{ кВт}$.
- $P_w = 0,90 \text{ кВт}$.
- $d = 1,62 \text{ м}$.
- $d_3 = 6,3 \text{ см}$, $d_{\text{общ}} = 36,3 \text{ см}$.
- На 22 %.

§ 2. Второй закон термодинамики

Термодинамика позволяет предсказать, при каких условиях химическая реакция возможна и в каком направлении она будет протекать при заданных условиях. Для этого вводят специальную термодинамическую функцию — *энтропию*, которая обладает следующими свойствами.

При протекании в изолированной системе обратимых процессов энтропия остается неизменной, а при необратимых — увеличивается:

$$\Delta S \geq 0.$$

В состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы достигает максимума.

Эти утверждения составляют основу одного из важнейших законов природы — второго закона термодинамики.

Понятие энтропии было введено в термодинамику Р. Клаузиусом, который связал ее с количеством теплоты, поглощаемой или выделяемой системой:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{при обратимом процессе,}$$

$$\Delta S > \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{при необратимом процессе;}$$

в общем случае

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q}{T}.$$

Последнее соотношение получило название неравенства Клаузиуса.

Размерность энтропии [энергия/температура = Дж · К⁻¹], в справочных изданиях приводят мольные величины. Энтропию также измеряют в энтропийных единицах (э. е.):

$$1 \text{ э. е.} = 1 \text{ кал/К} = 4,184 \text{ Дж/К}.$$

Статистическое определение энтропии предложил Л. Больцман. Он использовал идею о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью:

$$S = k \ln W,$$

где W — так называемая термодинамическая вероятность, т. е. число возможных микросостояний системы,

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \text{ — постоянная Больцмана.}$$

С увеличением количества молекул и числа доступных уровней энергии термодинамическая вероятность резко увеличивается, так что для обычных молекулярных систем при повышении температуры энтропия возрастает.

Пример 1 (ВХО, 2006). Энтропия и информация.

Природа стремится к максимуму энтропии, человек — к максимуму информации.

Энтропия и информация — две фундаментальные величины, определяющие направление времени («стрелу времени»). Во всех необратимых процессах, в том числе и в химических реакциях, энтропия Вселенной возрастает. Это достигается ценой уменьшения информации. Информацию о системе можно определить как разность между максимально возможной энтропией системы и той энтропией, которой она обладает в момент получения информации. Поэтому чем больше энтропия системы, тем меньше в ней информации. Напротив, любые процессы упорядочения и образования новых структур приводят к появлению информации и уменьшению энтропии и поэтому не могут быть самопроизвольными.

Единица информации — бит. Утверждение о том, что система находится в конкретном микросостоянии, содержит

$$I = -\log_2 p$$

битов информации, где p — вероятность этого состояния.

1. Считая, что все микросостояния в любой термодинамической системе равновероятны ($p = \frac{1}{W}$), определите, какому числу битов соответствует 1 э. е.

2. При достижении максимальной энтропии Вселенной наступит «тепловая смерть» и необратимые процессы прекратятся. Оцените значение энтропии Вселенной (в э. е.) в этом состоянии. Считайте, что Вселенная содержит 10^{80} одинаковых частиц, а число микросостояний равно числу перестановок этих частиц. Чему будет равна информация о Вселенной?

3. Появление жизни на Земле сопровождалось увеличением информации и было возможно только за счет притока энтропии извне. Оцените скорость роста энтропии Земли (э. е./с), если поток солнечной энергии составляет 10^3 Вт/м². Среднюю температуру Земли примите равной 0°C.

4. Уменьшение энтропии при упорядочении или самоорганизации может быть скомпенсировано ее увеличением за счет сопряженных химических реакций. Рассчитайте изменение энтропии при фотосинтезе и при полном окислении глюкозы (в э. е. на моль глюкозы).

Вещество	S , Дж/(моль · К)
O_2	205
$H_2O(ж)$	70
$CO_2(г)$	214
$C_6H_{12}O_6$	212

5. Тело человека содержит 10^{13} одинаковых клеток. Какая информация (в бит) необходима для создания тела из клеток и насколько (в э. е.) при этом уменьшается энтропия? Сколько граммов глюкозы надо окислить для компенсации этой энтропии?

6. Организм взрослого человека содержит 150 г ДНК. Считая, что средняя молекулярная масса пары нуклеотидов равна 600 Да и что каждая пара может находиться в одном из четырех состояний, оцените, сколько битов информации содержит ДНК. Насколько уменьшается энтропия при образовании ДНК из нуклеотидов и сколько граммов глюкозы надо окислить для компенсации этой энтропии?

Справочная информация:

$$\ln n! \approx n \ln n - n;$$

число всевозможных перестановок n одинаковых частиц:
 $W = n!$;

радиус Земли 6 400 км.

Решение. 1. $I = -\log_2 p = \log_2 W$,

$$S = k \ln W = k \cdot \ln 2 \cdot I, \quad S = 1 \text{ э. е.} = 4,184 \text{ Дж/К},$$

$$I = \frac{4,184}{1,38 \cdot 10^{-23} \ln 2} = 4,37 \cdot 10^{23} \text{ бит.}$$

2.

$$W = 10^{80!} \text{ (см. § 6 гл. 1),}$$

$$S = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{80} \cdot (\ln(10^{80}) - 1) =$$

$$= 2,5 \cdot 10^{59} \text{ Дж/К} = 6,0 \cdot 10^{58} \text{ э. е.}$$

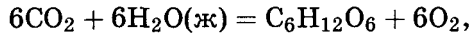
По определению Вселенная в состоянии «тепловой смерти», т. е. максимума энтропии, будет содержать нулевую информацию.

3. Будем считать, что солнечную энергию поглощает половина поверхности Земли ($2\pi R^2$):

$$Q = 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \cdot 2\pi (6,4 \cdot 10^6 \text{ м})^2 = 2,6 \cdot 10^{17} \frac{\text{Дж}}{\text{с}},$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{2,6 \cdot 10^{17}}{273 \cdot 4,184} = 2,3 \cdot 10^{14} \frac{\text{э. е.}}{\text{с}}.$$

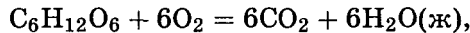
4. Уравнение реакции фотосинтеза:



$$\Delta S = 6 \cdot 205 + 212 - 6 \cdot 214 - 6 \cdot 70 =$$

$$= -262 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = -62,6 \text{ э. е.}/\text{моль}.$$

В реакции полного окисления глюкозы изменение энтропии равно по величине и противоположно по знаку:



$$\Delta S = +62,6 \text{ э. е.}/\text{моль}.$$

5. Число всевозможных перестановок одинаковых клеток равно $W = 10^{13}!$. При выборе одной из $10^{13}!$ комбинаций клеток количество информации увеличивается на

$$I = \log_2(10^{13}!) = 4,2 \cdot 10^{14} \text{ бит}.$$

Это достаточно ничтожное количество информации. Ему соответствует уменьшение энтропии всего на

$$\Delta S = \frac{4,2 \cdot 10^{14}}{4,37 \cdot 10^{23}} = 9,6 \cdot 10^{-10} \text{ э. е.}$$

Такое же количество энтропии образуется при сгорании

$$\frac{9,6 \cdot 10^{-9}}{62,6} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ моль глюкозы массой } 2,8 \text{ нг}.$$

6. Число пар нуклеотидов в организме взрослого человека равно

$$N = \frac{150}{600} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 1,5 \cdot 10^{23}.$$

Каждая пара нуклеотидов может находиться только в одном из четырех состояний (АЦ, ЦА, ГТ или ТГ). Число возможных

комбинаций пар оснований:

$$W = 4^N.$$

Количество информации в ДНК:

$$I = \log_2 W = 2N = 3,0 \cdot 10^{23} \text{ бит},$$

$$\Delta S = \frac{3,0 \cdot 10^{23}}{4,37 \cdot 10^{23}} = 0,69 \text{ э. е.}$$

Такое же количество энтропии образуется при сгорании

$$\frac{0,69}{62,6} = 0,011 \text{ моль глюкозы массой } 2,0 \text{ г.}$$

Проведем тот же расчет с учетом того, что все клетки организма содержат одинаковые ДНК. Число нуклеотидов на одну клетку:

$$N' = \frac{1,5 \cdot 10^{23}}{10^{13}} = 1,5 \cdot 10^{10}.$$

Количество информации в ДНК:

$$I = \log_2 4^{N'} = 2N' = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ бит},$$

$$\Delta S = \frac{3,0 \cdot 10^{10}}{4,37 \cdot 10^{23}} = 6,9 \cdot 10^{-14} \text{ э. е.}$$

Такое же количество энтропии образуется при сгорании

$$\frac{6,9 \cdot 10^{-14}}{62,6} = 1,1 \cdot 10^{-15} \text{ моль глюкозы массой } 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ г.}$$

Разумеется, это всего лишь часть биологической информации, содержащейся в человеческом организме.

О т в е т ы.

1. $1 \text{ э. е.} = 4,37 \cdot 10^{23} \text{ бит.}$

2. $S = 6,0 \cdot 10^{58} \text{ э. е.}, I = 0.$

3. $\Delta S = 2,3 \cdot 10^{14} \text{ э. е./с.}$

4. $\Delta S_{\text{ф.с.}} = -62,6 \text{ э. е./моль}, \Delta S_{\text{окисл}} = +62,6 \text{ э. е./моль.}$

5. $I = 4,2 \cdot 10^{14} \text{ бит}, \Delta S = 9,6 \cdot 10^{-10} \text{ э. е.}$ Масса глюкозы 2,8 мг.

6. $I = 3,0 \cdot 10^{23}$ бит, $\Delta S = 0,69$ э. е. Масса глюкозы 2,0 г.

Или: $I = 3,0 \cdot 10^{10}$ бит, $\Delta S = 6,9 \cdot 10^{-14}$ э. е. Масса глюкозы $2,0 \cdot 10^{-13}$ г.

Пример 2 (ВХО, 2006). Демоны Максвелла. «Демоном Максвелла» называют любое устройство, которое «нарушает» второй закон термодинамики и приводит к уменьшению энтропии любой термодинамической системы. Уменьшение энтропии компенсируется тем, что благодаря демонам увеличивается информация о системе.

Самый первый «демон» был придуман для (мысленного) разделения молекул идеального газа на холодные (медленные) и горячие (быстрые). Представьте контейнер с газом, который разделен на две равные части перегородкой с дверцей. Демон открывает дверцу для горячих молекул и закрывает перед холодными. В результате в одной половине сосуда собираются только горячие молекулы, а в другой — холодные. Решение о том, горячая молекула или холодная, дает демону информацию 1 бит. Изменение информации ΔI связано с изменением энтропии ΔS универсальным для всех систем соотношением

$$\Delta S + a\Delta I = 0,$$

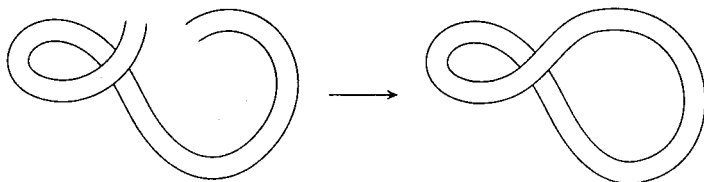
где значение коэффициента a зависит от выбора единиц энтропии.

1. Контейнер объемом 22,4 л содержал азот при нормальных условиях. В результате работы демона все молекулы собрались в правой половине контейнера. Насколько уменьшилась энтропия газа (в Дж/К) и какую информацию получил демон? Определите коэффициент пропорциональности a .

2. Другой демон запер Иоанна Васильевича в лифте объемом 2 м^3 . Перед этим И. В. мог свободно передвигаться по всему дому объемом $20\,000 \text{ м}^3$. Насколько уменьшилась энтропия И. В. и насколько увеличилась информация демона о нахождении И. В., если считать, что все объемы в доме равновероятны? И. В. можно рассматривать как одну гигантскую молекулу.

Третий демон любит замыкать молекулы ДНК в кольца. Некоторые молекулы ДНК на концах двойной спирали содержат одноцепочечные фрагменты, которые могут сцепляться друг с другом, если соответствующие основания компле-

ментарны:



3. Пусть одноцепочечные концы содержат по одному нуклеотиду. Какова вероятность того, что основания на противоположных концах комплементарны друг другу? На сколько битов увеличивается информация при сцеплении каждой молекулы ДНК?

4. В некоторой ДНК 15% молекул превратились в циклические. Насколько при этом уменьшилась энтропия (в расчете на 1 моль исходной ДНК)?

5. Работа любого демона приводит к увеличению информации. Выбирая задачи для решения в олимпиадном туре по выбору, школьник достигает такого же эффекта. На сколько битов увеличивает информацию одиннадцатиклассник, выбирая четыре задачи — по одной из каждого комплекта, если комплект по неорганике содержит 6 задач, а три другие комплекта — по 4?

6. Приведите хотя бы один пример демона Максвелла в окружающей нас жизни.

Необходимые данные:

энтропия идеального газа $S(V) = nR \ln(V) + \text{const}$, где n — количество вещества, V — объем.

Решение. 1. Контейнер содержал 1 моль, т.е. $6 \cdot 10^{23}$ молекул. Выбирая для каждой молекулы подходящую половину контейнера, демон получил информацию $6 \cdot 10^{23}$ бит. Изменение энтропии газа составило

$$\Delta S = R \ln(11,2) - R \ln(22,4) = -R \ln 2 = -5,8 \text{ Дж/К.}$$

Решая уравнение

$$-5,8 + a \cdot (6 \cdot 10^{23}) = 0,$$

находим $a = 9,7 \cdot 10^{-24}$ Дж/(К · бит).

(На самом деле $a = k \ln 2$, где k — постоянная Больцмана.)

2. Вероятность нахождения И.В. в лифте при его свободном движении по дому равна

$$p = \frac{2}{20\,000} = 10^{-4}.$$

Утверждение, что он находится именно в лифте, а не в каком-либо другом месте, содержит

$$I = -\log_2 10^{-4} = 3,3 \cdot 4 = 13 \text{ бит},$$

что соответствует уменьшению энтропии

$$\Delta S = -13 \cdot (9,7 \cdot 10^{-24}) = -1,3 \cdot 10^{-22} \text{ Дж/К}.$$

3. Любому азотистому основанию на одном конце цепи должно соответствовать одно из 4 оснований на другом конце. Вероятность этого события для одной молекулы равна $\frac{1}{4}$. Следовательно, информация при замыкании молекулы ДНК в цикл увеличивается на

$$\Delta I = -\log_2 \frac{1}{4} = 2 \text{ бита}.$$

4. В одном моле содержится $0,15 \cdot (6 \cdot 10^{23}) = 9 \cdot 10^{22}$ циклических молекул ДНК, каждая из которых дала информацию 2 бита;

$$\Delta I = 2 \cdot (9 \cdot 10^{22}) = 1,8 \cdot 10^{23} \text{ бит},$$

$$\Delta S = -a \cdot I = -(9,7 \cdot 10^{-24}) \cdot (1,8 \cdot 10^{23}) = -1,7 \text{ Дж/К}.$$

5. Найдем вероятность выбора одиннадцатиклассника: по одной задаче из четырех для физхимии, химии и жизни, органической химии и одна задача из шести для неорганики:

$$p = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{384}.$$

$$\Delta I = -\log_2 \left(\frac{1}{384} \right) = \log_2 (2^7 \cdot 3) = 7 + \log_2 3 = 8,6 \text{ бит}.$$

6. Примером демона Максвелла может служить холодильник, который отнимает тепло у холодного тела и передает его горячему. Правда, он делает это не самопроизвольно, а посредством рабочего тела, пользуясь энергией из электрической сети.

Отв еты.

1. $\Delta I = 6 \cdot 10^{23}$ бит, $\Delta S = -5,8$ Дж/К,
 $a = 9,7 \cdot 10^{-24}$ Дж/(К · бит).
2. $\Delta I = 13$ бит, $\Delta S = -1,3 \cdot 10^{-22}$ Дж/К.
3. $p = \frac{1}{4}$, $\Delta I = 2$ бита.
4. $\Delta S = -1,7$ Дж/К.
5. $\Delta I = 8,6$ бит.

В отличие от многих других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчета, которая задается третьим законом термодинамики (постулатом Планка):

при абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

Постулат Планка позволяет ввести понятие абсолютной энтропии вещества, т. е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. Используя абсолютную энтропию, можно рассчитать изменение энтропии в химической реакции. Для реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

энтропия реакции равна разности абсолютных энтропий продуктов и реагентов с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r S = \sum_{\text{прод}} \nu_j S_j - \sum_{\text{реаг}} \nu_i S_i.$$

Эту формулу мы уже использовали для расчета энтропии фотосинтеза в примере 1.

Приведем еще несколько простых формул, которые позволяют рассчитать изменение энтропии в различных процессах. При нагревании любых веществ энтропия увеличивается. Изменение энтропии связано с теплоемкостью C :

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Это выражение получено при условии $C = \text{const}$.

При изотермическом расширении n молей идеального газа

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Если n_1 молей одного газа, занимающего объем V_1 , смешиваются с n_2 молями другого газа, занимающего объем V_2 , то общий объем будет равен $V_1 + V_2$, причем газы расширяются независимо друг от друга и занимают весь объем, поэтому общее изменение энтропии складывается из изменений энтропии каждого газа:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -(n_1 + n_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

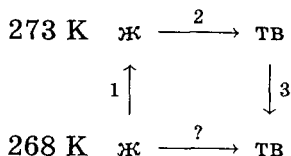
где x_i — мольная доля i -го газа в полученной газовой смеси. Изменение энтропии всегда положительно, так как все значения $\ln x_i$ отрицательны, поэтому идеальные газы при любой температуре смешиваются необратимо.

Если при тех же условиях смешиваются две порции одного и того же газа, то полученное выражение уже неприменимо. Никаких изменений в системе при смешивании не наблюдается, и $\Delta S = 0$. Тем не менее, формула не содержит никаких индивидуальных параметров газов, поэтому, казалось бы, должна быть применима и к смешению одинаковых газов. Это противоречие называют *парадоксом Гиббса*.

Пример 3. Рассчитайте изменение энтропии 1 000 г воды в результате ее замерзания при -5°C . Теплота плавления льда при 0°C равна 6 008 Дж/моль. Теплоемкости льда и воды равны 34,7 и 75,3 Дж/(моль · К) соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс самопроизвольный.

Решение. Необратимый процесс замерзания воды при температуре -5°C можно представить в виде последовательности обратимых процессов:

- 1) нагревание воды от -5°C до температуры замерзания (0°C);
- 2) замерзание воды при 0°C ;
- 3) охлаждение льда от 0 до -5°C ;



Первый и третий процессы связаны с изменением температуры, поэтому используем соответствующую формулу для ΔS :

$$\Delta S_1 = C_{(ж)} \ln \frac{T_{\text{зам}}}{T_1} = \frac{1000}{18} \cdot 75,3 \cdot \ln \frac{273}{268} = 77,3 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S_3 = C_{(тв)} \ln \frac{T_1}{T_{\text{зам}}} = \frac{1000}{18} \cdot 34,7 \cdot \ln \frac{268}{273} = -35,6 \text{ Дж/К}.$$

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается по определению энтропии через теплоту процесса. Необходимо только иметь в виду, что теплота при замерзании выделяется:

$$\Delta S_2 = \frac{Q_{\text{зам}}}{T_{\text{зам}}} = -\frac{1000}{18} \cdot \frac{6008}{273} = -1223 \text{ Дж/К}.$$

Так как энтропия — функция состояния, общее изменение энтропии равно сумме по этим трем процессам:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -1181 \text{ Дж/К}.$$

Энтропия при замерзании убывает, хотя процесс самопроизвольный. Это связано с тем, что в окружающую среду выделяется теплота и энтропия окружающей среды увеличивается, причем это увеличение больше чем 1181 Дж/К, поэтому энтропия Вселенной при замерзании воды возрастает, как и полагается в необратимом процессе.

О т в е т. -1181 Дж/К .

Второй закон термодинамики в его самой общей форме (через энтропию) не всегда удобен для практического применения. В некоторых частных случаях его можно привести к более простой форме. Предположим, что некоторый процесс протекает при постоянных температуре и давлении. Запишем второй закон:

$$\Delta S \geq \frac{\Delta Q_{T,p}}{T}$$

и представим его в виде

$$\Delta S + \frac{-\Delta Q_{T,p}}{T} \geq 0.$$

Первое слагаемое в левой части — это изменение энтропии самой системы, а второе — изменение энтропии окружающей среды, связанное с тем, что она получила или отдала теплоту системе. Система вместе с окружающей средой представляет

собой всю Вселенную, которая считается в термодинамике изолированной системой, поэтому суммарное изменение энтропии Вселенной в любых процессах не убывает.

При постоянных T и p выражение для второго закона можно упростить и представить его через функцию, относящуюся к самой системе. Вспомним, что $\Delta Q_p = \Delta H$, следовательно,

$$\Delta S - \frac{\Delta H}{T} \geq 0,$$

или

$$\Delta H - T\Delta S \leq 0.$$

Если определить функцию $G = H - TS$ (ее называют энергией Гиббса), то это неравенство принимает вид

$$\Delta G \leq 0,$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак «меньше» — к необратимым. Это выражение представляет собой частный случай второго закона термодинамики.

При постоянных температуре и давлении энергия Гиббса G системы в обратимых процессах не изменяется, а в необратимых — уменьшается. При равновесии она имеет минимум.

Если процесс происходит при постоянных температуре и объеме, то аналогичное утверждение справедливо для другой термодинамической функции — энергии Гельмгольца F :

$$\Delta F \leq 0,$$

где $F = U - TS$.

Энергии Гиббса и Гельмгольца имеют еще один термодинамический смысл — они связаны с работой. Убыль энергии Гельмгольца в каком-либо процессе равна максимально возможной полной работе, которую может совершить данная система:

$$-\Delta F = F_1 - F_2 = W_{\max}.$$

Аналогично убыль энергии Гиббса равна максимально возможной полезной работе (т. е. полной работе за вычетом механической работы расширения):

$$-\Delta G = G_1 - G_2 = W_{\text{пол, макс}}.$$

Пример 4 (МХО, 2006, Корея). Водородная энергетика. Водород — самое энергоемкое топливо в расчете на единицу массы. Основными факторами успешного внедрения водородной энергетики являются экономичное производство и безопасное хранение водорода.

1. Пусть водород находится в цилиндре при давлении 80 МПа и температуре 25°C. Рассчитайте плотность водорода в цилиндре, считая газ идеальным.

2. Рассчитайте отношение теплоты сгорания водорода к теплоте сгорания такой же массы углерода;

$$\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -286 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2(\text{г})) = -394 \text{ кДж/моль}.$$

3. Вычислите максимальную работу, совершаемую за счет сгорания 1 кг водорода: а) электромотором, связанным с водородным топливным элементом; б) тепловой машиной, работающей в интервале от 25°C до 300°C. Коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины, работающей в интервале от $T_{\text{хол}}$ до $T_{\text{гор}}$, равен $1 - \frac{T_{\text{хол}}}{T_{\text{гор}}}$;

$$S_{298}^\circ (\text{H}_2(\text{г})) = 131 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)},$$

$$S_{298}^\circ (\text{O}_2(\text{г})) = 205 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)},$$

$$S_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = 70 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

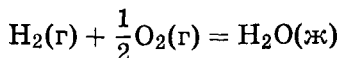
4. Сколько времени и при какой силе тока будет работать электромотор, если топливный элемент имеет мощность 1 Вт и напряжение, равное разности стандартных потенциалов (стандартной эдс)?

Решение. 1. Плотность водорода находим по уравнению состояния идеального газа:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} = \frac{80 \cdot 10^6 \cdot 0,002}{8,314 \cdot 298} = 64,6 \text{ кг/м}^3.$$

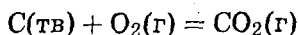
При таких расчетах довольно часто появляются ошибки, связанные с неправильной размерностью используемых величин. Для того чтобы избежать таких ошибок, можно порекомендовать все расчеты проводить в системе СИ — через килограммы, метры, Джоули.

2. По условию теплота сгорания водорода



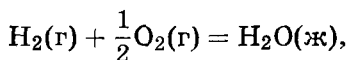
составляет 286 кДж/моль, или $\frac{286}{2} = 143$ кДж/г.

Теплота сгорания углерода



равна 394 кДж/моль, или $\frac{394}{12} = 32,8$ кДж/г. Удельная энергоемкость водорода в $\frac{143}{32,8} = 4,36$ раза больше, чем углерода.

3. а) Максимальная работа электромотора равна уменьшению энергии Гиббса реакции



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -286 \text{ кДж/моль},$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) - S^\circ(\text{H}_2(\text{г})) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2(\text{г})) = \\ &= 70 - 131 - \frac{205}{2} = -163,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = \\ &= -286 - 298 \cdot (-163,5) \cdot 10^{-3} = -237 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

При сгорании 2 г H_2 максимальная работа равна 237 кДж. В пересчете на 1 кг H_2 это составит

$$\frac{237 \cdot 1000}{2} = 120 \text{ МДж}.$$

б) При сгорании 1 кг H_2 выделяется

$$\frac{286 \cdot 1000}{2} = 143\,000 \text{ кДж} = 143 \text{ МДж}$$

теплоты. С учетом к. п. д. максимальная работа тепловой машины составит

$$143 \cdot \left(1 - \frac{298}{573}\right) = 69 \text{ МДж}.$$

4. Работа электромотора равна 120 МДж, а мощность — 1 Вт. Время — это отношение работы к мощности:

$$t = \frac{120 \cdot 10^6 \text{ Дж}}{1 \text{ Вт}} = 1,2 \cdot 10^8 \text{ с} = 3,8 \text{ лет}.$$

Для расчета стандартной эдс E° используем соотношение

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ,$$

где $n = 2$ — число переносимых электронов в расчете на молекулу H_2 :

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{237\,000}{2 \cdot 96\,500} = 1,23 \text{ В.}$$

Сила тока равна мощности, деленной на напряжение:

$$t = \frac{W}{E^\circ} = \frac{1 \text{ Вт}}{1,23 \text{ В}} = 0,81 \text{ А.}$$

Отв еты.

1. 64,6 кг/м³.

3. а) 120 МДж; б) 69 МДж.

2. 4,36.

4. 3,8 лет, 0,81 А.

Задачи для самостоятельного решения

1. Найдите наиболее вероятное распределение 6 молекул по 3 ячейкам и рассчитайте термодинамическую вероятность этого распределения.

Отв ет. 2, 2, 2; $W = \frac{6!}{2!2!2!} = 90$.

2. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 м³ воздуха из азота и кислорода (20 об. %) при температуре 25°C и давлении 1 атм.

Отв ет. $\Delta S = 170 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

3. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 5 кг воды при 80°C с 10 кг воды при 20°C. Удельную теплоемкость воды следует принять равной $C_p(H_2O) = 4,184 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$.

Отв ет. $\Delta S = 246,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

4. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0°C, к 200 г воды (90°C) в изолированном сосуде. Теплота плавления льда равна 6,0 кДж/моль.

Отв ет. $\Delta S = 37,1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

5. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г воды от 25°C до нормальной температуры кипения и полном испарении жидкости (давление нормальное). Считайте, что молярная теплоемкость воды не зависит от температуры и равна $C_p = 75,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Удельная теплота испарения воды при постоянном давлении равна 2260 Дж/г.

Ответ. $\Delta U = 480,3$ кДж,

$\Delta H = 514,8$ кДж,

$\Delta S = 1,4$ кДж \cdot К $^{-1}$.

6. Стандартная энтропия алмаза при 25°C:

$$S_{298}^{\circ} = 2,38 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При нагревании до 167°C энтропия алмаза увеличивается вдвое. До какой температуры надо нагреть алмаз, чтобы его стандартная энтропия была в три раза больше, чем при 298 К? Теплоемкость можно считать не зависящей от температуры.

Ответ. $T = 649,7$ К.

7 (МХО, 2001, Индия). 3,00 моль газообразного CO₂ расширяются изотермически (в тепловом контакте с окружающей средой, имеющей температуру 15,0°C) против постоянного внешнего давления 1,00 бар. Начальный и конечный объемы газа равны 10,0 л и 30,0 л соответственно.

1. Выберите правильный ответ для изменения энтропии системы ($\Delta S_{\text{сис}}$) и окружающей среды ($\Delta S_{\text{окр}}$):

а) $\Delta S_{\text{сис}} > 0$, $\Delta S_{\text{окр}} = 0$,

б) $\Delta S_{\text{сис}} < 0$, $\Delta S_{\text{окр}} > 0$,

в) $\Delta S_{\text{сис}} > 0$, $\Delta S_{\text{окр}} < 0$,

г) $\Delta S_{\text{сис}} = 0$, $\Delta S_{\text{окр}} = 0$.

2. Рассчитайте изменение энтропии системы ($\Delta S_{\text{сис}}$), считая CO₂ идеальным газом.

3. Рассчитайте изменение энтропии окружающей среды ($\Delta S_{\text{окр}}$).

4. Рассчитайте изменение энтропии вселенной (система плюс окружающая среда). Находится ли ваш ответ в согласии со вторым законом термодинамики?

Ответы.

1. в).

3. $\Delta S_{\text{окр}} = -6,94$ Дж/К.

2. $\Delta S_{\text{сис}} = 27,4$ Дж/К.

4. $\Delta S_{\text{всел}} = 20,5$ Дж/К.

8 (МХО, 2001, Индия). Возьмем 28,5 г переохлажденной (жидкой) воды при -12°C и 1,00 бар. Это метастабильное состояние внезапно переходит в лед при этих же температуре и давлении. Считая метастабильное состояние равновесным,

рассчитайте, сколько теплоты выделится при этом. Мольные теплоемкости, которые можно считать постоянными, равны

$$C_{p(\text{ж})} = 76,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

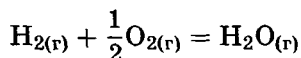
$$C_{p(\text{тв})} = 37,15 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Теплота плавления: $\Delta H_{\text{пл}} = 333,5 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.

Определите общее изменение энтропии Вселенной в результате этого процесса и покажите, что этот результат подтверждает второй закон термодинамики. Температуру окружающей среды примите равной -12°C .

О т в е т ы. $\Delta H = -8\,765 \text{ Дж}$; $\Delta S_{\text{всел}} = 1,54 \text{ Дж/К}$.

9. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартное изменение энтропии в реакции



а) при 25°C ; б) при 300°C .

О т в е т ы. а) $\Delta_r S_{298}^\circ = -44,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;

б) $\Delta_r S_{373}^\circ = -51,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

10. Найдите стандартную энергию Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3)$ при температурах 298 и 400 К, если известны следующие данные:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_3) = -46,2 \text{ кДж/моль}.$$

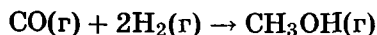
Вещество	N_2	H_2	NH_3
$C_{p,298}$, Дж/(моль · К)	29,1	28,8	35,7
S_{298}° , Дж/(моль · К)	191,5	130,6	192,5

Считайте, что теплоемкости в указанном интервале температур постоянны.

О т в е т ы. $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{NH}_3) = -16,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

$\Delta_f G_{400}^\circ(\text{NH}_3) = -6,19 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

11. Найдите стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$ для реакции



при температурах 298 и 600 К.

Вещество	CO	H ₂	CH ₃ OH
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-110,5		-210,0
$C_{p,298}$, Дж/(моль · К)	29,1	28,8	44,2
S_{298}° , Дж/(моль · К)	197,7	130,7	240,0

Считайте, что теплоемкости в указанном интервале температур постоянны. Возможна ли эта реакция при данных условиях?

$$\text{Ответы. } \Delta_r G_{298}^\circ = -34,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\Delta_r G_{600}^\circ = 19,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

§ 3. Фазовое равновесие и фазовые переходы

Вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном. Система, между частями которой нет поверхностей раздела, называется *гомогенной* (т. е. однородной). Если части системы разграничены поверхностями раздела, на которых происходит скачкообразное изменение свойств, то систему относят к *гетерогенным*. Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз. *Фаза* — гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела.

Области изменения термодинамических параметров, при которых устойчивы те или иные фазы, изображают на фазовых диаграммах. Для индивидуальных веществ диаграммы обычно строят в координатах (T , p). Линии на таких диаграммах соответствуют одновременному существованию двух фаз, а точки, в которых линии пересекаются, — трех фаз (рис. 3.5). Например, кривая «жидкость-газ» описывает зависимость температуры кипения от давления. Эта кривая заканчивается так называемой «критической точкой», за которой жидкое и газообразное состояния вещества теряют свое различие.

Независимые термодинамические переменные, которые можно изменять, не меняя число фаз, называют степенями свободы. Для индивидуального вещества число степеней сво-

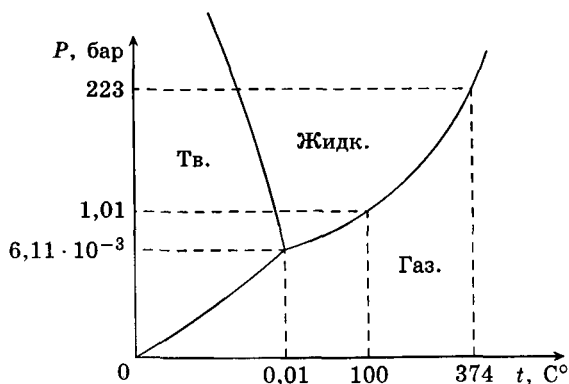


Рис. 3.5. Фазовая диаграмма воды

боды (С) связано с числом фаз (Ф) правилом фаз Гиббса:

$$C = 3 - \Phi.$$

В самом деле, для одной фазы ($\Phi = 1$) можно независимо изменять температуру и давление без фазового перехода, поэтому $C = 2$. Это соответствует двумерной области на фазовой диаграмме. Если в равновесии находятся две фазы, то можно независимо изменять либо температуру, либо давление, т. е. $C = 1$. Одномерные объекты — это кривые на фазовых диаграммах. Наконец, для трех фаз число степеней свободы равно 0. Нульмерный объект — это точка. Координаты тройной точки для каждого вещества фиксированы, их изменить нельзя.

Две фазы (1 и 2) могут находиться в равновесии, если одновременно выполняются следующие условия:

$$T_1 = T_2 \text{ (тепловое равновесие);}$$

$$p_1 = p_2 \text{ (механическое равновесие);}$$

$$G_1 = G_2 \text{ (химическое равновесие).}$$

При равновесии между фазами переход из одной фазы в другую обратим. Зависимость температуры любого фазового перехода от давления описывается уравнением Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}},$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ — мольная энтальпия равновесного фазового перехода (плавление, испарение, возгонка, переход между модификациями), $\Delta V_{\text{ф.п.}}$ — разность мольных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Пример 1. Рассчитайте изменение давления, необходимое для изменения температуры плавления льда на 1°C . При 0°C энтальпия плавления льда равна $333,5 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, удельные объемы жидкой воды и льда равны

$$V_{\text{ж}} = 1,0002 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \quad \text{и} \quad V_{\text{тв}} = 1,0908 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}.$$

Решение. Изменение объема при плавлении льда равно

$$\begin{aligned} V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} &= 1,0002 - 1,0908 = \\ &= -0,0906 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} = -9,06 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \cdot \text{г}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T \Delta V_{\text{пл}}} = \frac{333,5}{273,15 \cdot (-9,06 \cdot 10^{-8})} = \\ &= -1,348 \cdot 10^7 \text{ (Па} \cdot \text{К}^{-1}) = -133 \text{ атм} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом, при повышении давления на 133 атм температура плавления льда изменяется на 1 градус. Знак «минус» показывает, что при повышении давления температура плавления уменьшается.

Ответ. $\Delta p = 133 \text{ атм}$.

Если одна из фаз — газ, то уравнение Клапейрона можно упростить, считая, что объемом жидкости или твердого тела можно пренебречь по сравнению с объемом газа и что газ идеальный. Подставляя

$$\Delta V_{\text{ф.п.}} \approx V_{\text{газ}} = \frac{RT}{p},$$

после небольших преобразований получаем *уравнение Клаузиуса—Клапейрона*:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2}.$$

Его можно проинтегрировать в предположении, что $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ не зависит от температуры:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT} + C,$$

где C — константа интегрирования. Следовательно, зависимость $\ln p$ от $\frac{1}{T}$ должна быть линейной, а наклон прямой равен $-\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R}$. Если записать это уравнение при двух температурах, то можно исключить константу интегрирования:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Это выражение позволяет рассчитать энтальпию испарения или возгонки исходя из значений давления пара при двух разных температурах.

Мольные энтальпии возгонки, плавления и испарения при данной температуре связаны соотношением, которое следует из закона Гесса (переход $t \rightarrow g$ можно представить как сумму двух переходов: $t \rightarrow ж$ и $ж \rightarrow g$):

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}.$$

Энтальпию испарения жидкости можно приближенно оценить по правилу Трутона, согласно которому мольная энтропия испарения в нормальной точке кипения (при 1 атм) приблизительно постоянна:

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} \approx 88 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Правило хорошо выполняется для неполярных жидкостей.

Пример 2. Температура кипения бензола при давлении 1 атм равна $80,1^\circ\text{C}$. Оцените давление пара бензола при 25°C .

Решение. Давление пара бензола при $T_1 = 353,3 \text{ К}$ равно $p_1 = 1 \text{ атм}$. По правилу Трутона

$$\Delta H_{\text{исп}} = 88 \cdot 353,3 = 31,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Подставим эти данные в уравнение Клаузиуса—Клапейрона, получим

$$\ln \frac{p_2}{1} = \frac{31100}{8,314} \left(\frac{1}{353,3} - \frac{1}{298,2} \right),$$

следовательно, $p_2 = 0,141 \text{ атм}$.

Ответ. 0,141 атм.

Следующий пример связан с фазовым переходом в двухкомпонентной системе.

Пример 3 (Сорос, 1999). В книге В. В. Похлебкина «Чай. Его типы, свойства, употребление» написано: «В процессе длительного кипячения из воды улетучиваются большие массы воды и таким путем увеличивается доля ... „тяжелой“ воды D_2O ... Тяжелая вода, естественно, осаждается внизу любого сосуда — чайника, титана. Поэтому если не вылить остатки кипяченой воды, а долить к ней свежей, то при повторном кипячении процент тяжелой воды в данном сосуде еще больше увеличится. При многократных добавлениях в остатки старой кипяченой воды новых количеств свежей воды может быть получена довольно большая концентрация тяжелой воды. А это опасно для здоровья человека».

Действительно ли это так? Определите, сколько раз нужно доливать воду и кипятить ее в чайнике объемом 1,5 л, для того чтобы концентрация тяжелой воды увеличилась в 10 раз.

Необходимые данные: а) мольная доля тяжелой воды в питьевой воде — 0,016 %;

б) коэффициент разделения, который показывает отношение концентраций тяжелой воды в жидкой фазе и в паре, равен 1,03;

в) чайник каждый раз выкипает наполовину.

Решение. Решим задачу в общем виде. Введем обозначения: коэффициент разделения $\alpha = 1,03$; мольная доля тяжелой воды в питьевой воде $x_0 = 0,00016$; общее количество воды в чайнике ν молей; мольная доля тяжелой воды в чайнике после n операций выпаривания и доливания воды x_n . Найдем соотношение между x_{n+1} и x_n .

Пусть в чайнике имеется ν молей воды с мольной долей тяжелой воды x_n . Выпарим $\frac{\nu}{2}$ молей воды, тогда в чайнике мольная доля тяжелой воды немного увеличится; обозначим ее x . Мольная доля тяжелой воды в газовой фазе будет равна $\frac{x}{\alpha}$. Общее количество тяжелой воды в чайнике и в паре после выпаривания не изменится:

$$\frac{\nu}{2} \cdot x + \frac{\nu}{2} \cdot \frac{x}{\alpha} = \nu \cdot x_n,$$

откуда следует, что

$$x = \frac{2x_n}{1 + \frac{1}{\alpha}}.$$

Если теперь к чайнику долить $\frac{\nu}{2}$ молей питьевой воды с содержанием тяжелой воды x_0 , то мольная доля тяжелой воды в чайнике составит

$$x_{n+1} = \frac{x + x_0}{2} = \frac{x_n}{1 + \frac{1}{\alpha}} + \frac{x_0}{2}.$$

Полученное соотношение в математике называется разностным уравнением, а в школьном курсе — рекуррентным соотношением. Это уравнение можно решить в общем виде и найти значения x_n при любых значениях n . Мы этого делать не будем, а найдем только предельное значение x_n при $n \rightarrow \infty$. Подставив в это уравнение значение $n = \infty$, найдем

$$x_\infty = \frac{x_\infty}{1 + \frac{1}{\alpha}} + \frac{x_0}{2},$$

откуда следует, что

$$x_\infty = x_0 \cdot \frac{1 + \alpha}{2}.$$

Этот результат означает, что сколько бы раз мы ни повторяли процедуру выпаривания воды и доливания свежей воды, мы не сможем получить мольное содержание тяжелой воды больше чем

$$0,016 \cdot \frac{1 + 1,03}{2} = 0,0162\%.$$

Виновата во всем свежая вода, которую доливают после кипячения (слагаемое $\frac{x_0}{2}$ во втором уравнении). Если бы ее не было, то после каждого выпаривания мольная доля тяжелой воды увеличивалась бы в $\frac{2\alpha}{1 + \alpha}$ раз (см. первое уравнение) и в принципе могла бы возрастать неограниченно. Однако при разумных масштабах выпаривания концентрация тяжелой воды увеличивается крайне незначительно. Рассчитаем, например, сколько раз нужно было бы выпарить воду наполовину без доливания свежей воды, чтобы увеличить концентрацию тяжелой воды в 10 раз:

$$\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha}\right)^n = 10.$$

Решение этого уравнения:

$$n = \frac{1}{\lg\left(\frac{2 \cdot 1,03}{1 + 1,03}\right)} \approx 157 \text{ раз.}$$

Таким образом, чтобы увеличить содержание тяжелой воды в 10 раз, надо выпарить половину воды 157 раз подряд, т. е. уменьшить ее исходное количество в $2^{157} \sim 1,8 \cdot 10^{47}$ раз, что представляется бессмысленным.

Поэтому можно не беспокоиться по поводу тяжелой воды. При любом кипячении ее количество не может заметно измениться по сравнению с питьевой водой — слишком мал коэффициент разделения. Однако что-нибудь другое там накопиться может, например карбонат кальция.

Задачи для самостоятельного решения

1 (МХО, 2001, Индия). Вода — самое распространенное вещество в окружающей среде — прекрасная система для демонстрации многих понятий термодинамики. Она может существует в трех фазах: твердой (лед), жидкой и газообразной. [При высоких давлениях существует несколько различных модификаций льда, но это выходит за рамки задачи.]

Используя рис. 3.5 (с. 179), ответьте на следующие вопросы.

1. При каких температуре и давлении все три фазы воды находятся в равновесии?

2. По диаграмме определите, как влияет понижение давления на температуру кипения воды и температуру плавления льда.

3. Кривая равновесия «жидкость-пар» заканчивается в точке $p_c = 223$ бар и $T_c = 374^\circ\text{C}$. Что означает эта точка?

4. Какая фаза воды устойчива при $T = 300$ К, $P = 12,0$ бар; $T = 270$ К, $P = 1,00$ бар?

5. Ниже какого давления лед при изобарном нагревании будет сублимироваться в пар?

6. При некоторых температуре и давлении на кривой «жидкость-пар» молярные объемы воды в двух фазах равны

$$V_{\text{ж}} = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3, \quad V_{\text{г}} = 15,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3.$$

Рассчитайте объемные доли воды жидкости и пара в сосуде объемом 0,100 л, содержащем 1,00 моль воды.

7. В автоклавах, используемых в медицине для стерилизации, вода должна кипеть при температуре 120°C , для того чтобы убить большую часть бактерий. Оцените необходимое

для этого давление. Мольная энтальпия испарения воды равна $40,66 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ в нормальной точке кипения. Укажите, какие допущения вы использовали при оценке.

8. Мольная энтальпия плавления воды в нормальной точке замерзания ($273,15 \text{ К}$) равна $6008 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оцените давление, при котором вода и лед находятся в равновесии при температуре $-0,200^\circ\text{C}$. Плотность льда $917 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, плотность воды $1000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Укажите, какие допущения вы использовали при оценке.

Ответы.

1. $T_{\text{тр}} = 273,16 \text{ К} = 0,01^\circ\text{C}$, $p_{\text{тр}} = 6,11 \cdot 10^{-3} \text{ бар}$.

2. $T_{\text{кип}}$ уменьшается, $T_{\text{пл}}$ немного растёт.

4. Жидкая; твердая.

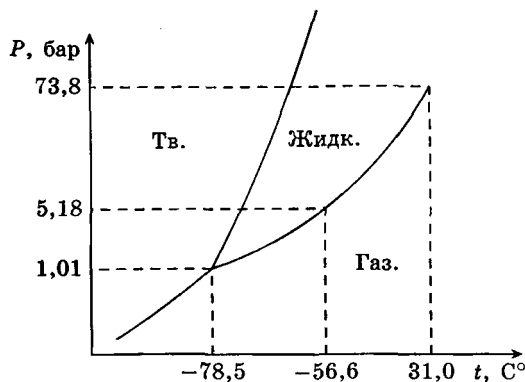
5. Ниже $p_{\text{тр}}$.

6. 14 % жидкости, 86 % пара.

7. $p = 2,01 \text{ бар}$.

8. $p = 28,0 \text{ бар}$.

2 (МХО, 2001, Индия). Ниже приведена схематическая (без соблюдения масштаба) фазовая диаграмма «давление—температура» для CO_2 .



1. CO_2 (газ), находившийся при начальном давлении $4,0 \text{ бара}$ и температуре $10,0^\circ\text{C}$, охлаждается при постоянном давлении. В этом процессе:

а) он переходит сначала в жидкую фазу, а затем в твёрдую;

б) он переходит сразу в твёрдую фазу, минуя жидкую.

Выберите правильный ответ.

2. При тех же исходных давлении и температуре CO_2 начинают сжимать изотермически. В этом процессе:

а) он сначала переходит в жидкую фазу, а затем в твердую фазу;

б) он сразу переходит в твердую фазу, минуя жидкую фазу. Выберите правильный ответ.

3. Из данных, приведенных в фазовой диаграмме, рассчитайте молярное изменение энтальпии для процесса сублимации CO_2 .

Ответы. 1. б). 2. а). 3. $\Delta H_{\text{субл}} = 26,1$ кДж/моль.

3. Каким должно быть внешнее давление, чтобы вода кипела при 25°C ? Считайте, что энтальпия испарения воды не зависит от температуры и равна $40,6$ кДж/моль.

Ответ. $p = 28$ Торр.

4. Плотности жидкой и твердой ртути при температуре плавления ($-38,87^\circ\text{C}$) равны $13,690$ и $14,193$ г·см $^{-3}$ соответственно. Энтальпия плавления ртути равна $2,33$ кал·г $^{-1}$. Определите температуру плавления ртути при давлении $3\,000$ атм.

Ответ. $T_{\text{пл}} = -19,344^\circ\text{C}$.

5. Давление пара (Торр) жидкого бензола C_6H_6 между 10°C и 80°C описывается уравнением

$$\lg p = 7,960 - \frac{1\,780}{T}.$$

Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную точку кипения бензола.

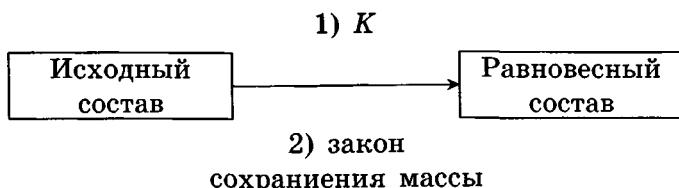
Ответ. $\Delta H_{\text{исп}} = 34,1$ кДж·моль $^{-1}$, $T_{\text{кип}} = 350,4$ К.

§ 4. Химическое равновесие

Равновесием в термодинамике называют такое состояние системы, при котором ее параметры не зависят от времени и отсутствуют потоки массы и энергии. Если в системе протекает обратимая химическая реакция, то при химическом равновесии количества реагирующих веществ в реакционной смеси не изменяются с течением времени.

Основная задача теории химического равновесия — расчет равновесного состава химических систем. Для этого использу-

ют закон действующих масс (выражения для констант равновесия) и закон сохранения массы (и заряда).



Каждому исходному составу химической системы соответствует только один равновесный состав. Это утверждение составляет суть математической теоремы, которая говорит о том, что при любых начальных условиях уравнения закона действующих масс имеют одно-единственное решение, удовлетворяющее химическим ограничениям (например, чтобы все концентрации были положительными).

Пример 1 (МГУ, 2002). Константа скорости реакции изомеризации $A \rightarrow B$ равна 20 с^{-1} , а константа скорости обратной реакции $B \rightarrow A$ равна 12 с^{-1} . Рассчитайте состав равновесной смеси (в граммах), полученной из 10 г вещества А.

Решение. Пусть в В превратилось x г вещества А, тогда в равновесной смеси содержится $(10 - x)$ г вещества А и x г вещества В. При равновесии скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции: $20 \cdot (10 - x) = 12x$, откуда получаем $x = 6,25$. Состав равновесной смеси: 3,75 г вещества А, 6,25 г вещества В.

Ответ. 3,75 г вещества А, 6,25 г вещества В.

Количественные расчеты химических равновесий основаны на втором законе термодинамике, точнее на следствии из него: при постоянных температуре и давлении в равновесных процессах энергия Гиббса не изменяется, т.е. $\Delta G = 0$. Это означает, что при химическом равновесии суммарная энергия Гиббса реагентов равна энергии Гиббса продуктов.

В растворах энергия Гиббса индивидуальных веществ зависит от их концентрации:

$$G = G^\circ + RT \ln c,$$

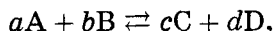
где G° — стандартное значение при концентрации 1 моль/л. Аналогичное выражение справедливо для газов, но роль кон-

центрации в нем играет парциальное давление газа:

$$G = G^\circ + RT \ln p,$$

а стандартное состояние соответствует давлению 1 бар.

Рассмотрим реакцию



протекающую в газовой фазе при постоянной температуре T . Пусть все реагенты представляют собой идеальные газы. Тогда энергия Гиббса реакции равна

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= cG_C + dG_D - aG_A - bG_B = \\ &= c(G_C^\circ + RT \ln p_C) + d(G_D^\circ + RT \ln p_D) - a(G_A^\circ + RT \ln p_A) - \\ &\quad - b(G_B^\circ + RT \ln p_B) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \end{aligned}$$

Это выражение, которое описывает зависимость энергии Гиббса химической системы от ее состава, называют уравнением *изотермы реакции*. Первое слагаемое

$$\Delta_r G^\circ = cG_C^\circ + dG_D^\circ - aG_A^\circ - bG_B^\circ$$

есть стандартная энергия Гиббса реакции. Во втором слагаемом под знаком логарифма стоят величины p_i , представляющие собой относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения. При достижении равновесия $\Delta_r G = 0$ и

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн}}.$$

В этом выражении под знаком логарифма в квадратных скобках стоит произведение *равновесных* значений парциальных давлений продуктов и реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Это произведение называют *константой равновесия* химической реакции:

$$K_p = \left[\frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right]_{\text{равн}} = \exp \left\{ -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right\}.$$

Константа K_p выражается через парциальные давления идеальных газов и зависит только от температуры. С учетом константы равновесия условие химического равновесия и уравнение изотермы можно переписать в виде

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p,$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}.$$

Эти выражения играют очень важную роль в прикладной термодинамике:

1) используя справочные данные для расчета $\Delta_r G^\circ$, можно, не проводя эксперимента, рассчитать равновесный состав смеси;

2) если известны стандартная энергия Гиббса реакции (или константа равновесия) и парциальные давления реагирующих веществ, можно по знаку $\Delta_r G$ судить о направлении процесса.

Пример 2 (МГУ, 1999). Константа изомеризации некоторого вещества $A \rightarrow B$ равна 0,8. Смешали 5 г вещества А и 10 г его изомера В и смесь выдержали до установления равновесия. Вычислите массовую долю изомера В в полученной смеси. Зависит ли результат от количества изомеров в исходной смеси?

Решение. Вещества А и В — изомеры и имеют одинаковую молярную массу, поэтому константу равновесия можно выразить через массы веществ:

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{\nu(B)}{\nu(A)} = \frac{m(B)}{m(A)}.$$

В равновесной смеси вещества А должно быть больше, чем В, так как константа равновесия меньше 1. В исходной смеси, напротив, было больше В, чем А, следовательно, реакция пойдет справа налево. Пусть в обратную реакцию $B \rightarrow A$ вступило x г вещества В, тогда образовалось x г вещества А, и константа равновесия равна

$$K = \frac{m(B)}{m(A)} = \frac{10 - x}{5 + x} = 0,8,$$

откуда получаем $x = 3,3$. В равновесной смеси содержится $10 - 3,3 = 6,7$ г вещества В. Масса смеси в результате изомеризации не изменилась и составила $10 + 5 = 15$ г. Массовая

доля В:

$$\omega(\text{B}) = \frac{6,7}{15} = 0,45 = 45\%.$$

Теперь докажем, что этот результат не зависит от того, какие массы веществ мы смешиваем. По определению массовая доля вещества В в равновесной смеси равна

$$\omega(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{m(\text{A}) + m(\text{B})} = \frac{1}{\frac{m(\text{A})}{m(\text{B})} + 1} = \frac{1}{\frac{1}{K} + 1} = \frac{K}{K + 1} = 0,45.$$

Таким образом, равновесные массовые доли веществ в любой реакции изомеризации определяются только константой равновесия, а не исходными массами веществ А и В.

О т в е т. $\omega(\text{B}) = 45\%$; не зависит.

Величина

$$Q = \frac{p_{\text{C}}^c p_{\text{D}}^d}{p_{\text{A}}^a p_{\text{B}}^b}$$

по форме совпадает с константой равновесия, однако в отличие от нее рассчитывается не при равновесном, а при любом составе химической системы. Эту величину обозначают буквой Q от слова «*quotient*», что означает «отношение». Теперь уравнение изотермы можно переписать в виде

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K_p} \right).$$

Это выражение позволяет определить направление реакции при любом составе смеси.

1. Если $Q > K_p$, то продуктов реакции образовалось больше, чем при равновесии. В этом случае $\Delta_r G > 0$ и реакция протекает справа налево, т. е. в обратном направлении.

2. Если $Q < K_p$, то продуктов реакции меньше, чем надо для равновесия. При этом составе смеси $\Delta_r G < 0$ и реакция протекает в прямом направлении, слева направо.

3. Если $Q = K_p$, то $\Delta_r G = 0$ и имеет место химическое равновесие.

Помимо константы равновесия K_p , выраженной через парциальные давления, в термодинамических расчетах используют константы равновесия, выраженные через другие переменные, например молярную концентрацию c . В этом случае

выражение для константы равновесия имеет вид

$$K_c = \left[\frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \right]_{\text{равн}}.$$

Записанные соотношения, связывающие парциальные давления, концентрации и константы равновесия, выражают *закон действующих масс* ^{*)}. Все константы равновесия — величины безразмерные. Если в учебном пособии приводится константа с размерностью, то тем самым указывается величина, принятая за единицу в стандартном состоянии.

В физической химии за стандартное состояние компонентов обычно принимают единичное давление или концентрацию. В биохимии стандартным состоянием считается раствор, в котором $\text{pH} = 7$, а концентрации остальных компонентов равны 1 моль/л. Стандартную энергию Гиббса реакций в таких растворах обозначают штрихом: $\Delta_r G^{\circ'}$. Константу равновесия, связанную с биохимическими стандартными условиями, обозначают K' :

$$K' = \exp \left\{ -\frac{\Delta_r G^{\circ'}}{RT} \right\}.$$

Пример 3 (МХО, 2004, Германия). Термодинамика в биохимии. Животные используют свободную энергию, получаемую в результате окисления пищи, для поддержания неравновесных концентраций АТФ, АДФ и фосфата. Концентрации этих частиц в красных кровяных тельцах составляют:

$$c(\text{АТФ}^{4-}) = 2,25 \text{ ммоль/л},$$

$$c(\text{АДФ}^{3-}) = 0,25 \text{ ммоль/л},$$

$$c(\text{HPO}_4^{2-}) = 1,65 \text{ ммоль/л}.$$

Свободная энергия, запасенная в АТФ, может выделяться в результате реакции гидролиза:

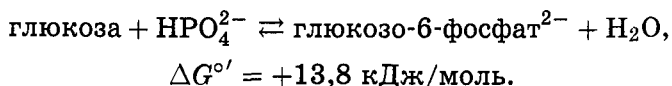


$$\Delta G^{\circ'} = -30,5 \text{ кДж/моль}.$$

1. Рассчитайте реальное значение $\Delta G'$ для реакции гидролиза АТФ, протекающей в красных кровяных тельцах при 25°C и $\text{pH} = 7$.

^{*)} Закон действующих масс в химической кинетике будет рассмотрен в гл. 4.

В клетках протекают многие так называемые «анаболические» реакции, которые, на первый взгляд, термодинамически невыгодны из-за положительного значения $\Delta_r G$. В качестве примера можно привести фосфорилирование глюкозы:



2. Рассчитайте значение константы равновесия K' для этой реакции. Найдите отношение концентраций

$$\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})}$$

в красных кровяных тельцах в условиях химического равновесия при 25°C и $\text{pH} = 7$.

Для сдвига равновесия в сторону большей концентрации глюкозо-6-фосфата в организме реакция фосфорилирования сопряжена с гидролизом АТФ:



3. Рассчитайте значения $\Delta G^{\circ'}$ и K' для этой реакции. Чему равно в данном случае отношение концентраций

$$\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})}$$

в красных кровяных тельцах в условиях химического равновесия при 25°C и $\text{pH} = 7$?

4. Взрослый человек получает из пищи энергию ($\Delta_r G'$), равную 8000 кДж в день.

4.1. Какова масса АТФ, производимого организмом в день, если для синтеза АТФ используется половина энергии, получаемой из пищи? При расчете используйте молярную массу АТФ $503 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

4.2. Какова в среднем масса АТФ, содержащегося в организме, если среднее время жизни молекулы АТФ, до того как она будет гидролизована, составляет 1 мин?

4.3. На что расходуется оставшаяся свободная энергия, которая не используется для синтеза АТФ? Отметьте правильный вариант:

а) энергия используется для понижения энтропии тела,

б) энергия выделяется из организма в виде O—H связей молекулы воды и C=O связей молекулы диоксида углерода,

в) энергия используется для регенерации правильного состояния ферментов, которые катализируют образование АТФ,

г) энергия используется для поддержания температуры тела человека.

5. В животных клетках энергия, полученная в результате окисления пищи, используется для выкачивания протонов из специализированных мембранных органелл, называемых митохондриями. Фермент АТФ-синтаза обеспечивает обратное проникновение протонов внутрь митохондрий, если одновременно с этим осуществляется синтез АТФ из АДФ и фосфата.

5.1. Сколько протонов (H^+) содержится внутри сферической митохондрии с диаметром 1 микрометр при $pH = 7$?

5.2. В одной клетке печени содержится 1 000 митохондрий. Какое число протонов должно проникнуть через АТФ-синтазу в каждую митохондрию, чтобы обеспечить синтез 0,2 фемтограмм АТФ в этой клетке печени? В расчетах допустите, что для синтеза одной молекулы АТФ необходимо проникновение 3 протонов в митохондрию.

Решение. 1. Применим к реакции гидролиза уравнение изотермы:

$$\begin{aligned} \Delta G' &= \Delta G^{o'} + RT(\ln c(\text{АДФ}^{3-}) + \ln c(\text{HPO}_4^{2-}) - \ln c(\text{АТФ}^{4-})) = \\ &= -30,5 + 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} \cdot \ln\left(0,25 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1,65 \cdot 10^{-3}}{2,25 \cdot 10^{-3}}\right) = \\ &= -51,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \end{aligned}$$

(концентрацию H^+ в расчет не включаем, так как $pH = 7$ соответствует стандартному биохимическому состоянию).

2. Биохимическая константа равновесия K' связана с биохимической стандартной энергией Гиббса формулой

$$K' = \exp\left\{-\frac{\Delta G^{o'}}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{13\,800}{8,314 \cdot 298}\right\} = 3,81 \cdot 10^{-3}.$$

Константа равновесия выражается через равновесные концентрации реагентов:

$$K' = \frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза}) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}.$$

Отсюда находим отношение концентраций:

$$\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})} = K' \cdot c(\text{HPO}_4^{2-}) =$$

$$= 3,81 \cdot 10^{-3} \cdot 1,65 \cdot 10^{-3} = 6,29 \cdot 10^{-6}.$$

3. Энергию Гиббса реакции фосфорилирования, сопряженной с гидролизом, можно найти по закону Гесса как сум энергий Гиббса фосфорилирования и гидролиза:

$$\Delta G^{\circ'} = -30,5 + 13,8 = -16,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$K' = \exp \left\{ -\frac{\Delta G^{\circ'}}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{16\,700}{8,314 \cdot 298} \right\} = 846.$$

Отношение концентраций равно

$$\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})} = K' \cdot \frac{c(\text{АТФ}^{4-})}{c(\text{АДФ}^{3-})} = 846 \cdot \frac{2,25 \cdot 10^{-3}}{0,25 \cdot 10^{-3}} = 7\,614.$$

4.1. Для синтеза АТФ в день расходуется 4000 кДж, что соответствует

$$\frac{4000}{52} = 76,9 \text{ моль АТФ, или } 76,9 \cdot 0,503 = 38,7 \text{ кг.}$$

4.2. В сутках 1440 мин, поэтому масса АТФ в организме в каждый конкретный момент времени равна

$$\frac{38\,700}{1\,440} = 26,9 \text{ г.}$$

4.3. Правильный ответ последний: энергия используется для поддержания температуры тела человека.

5.1. Объем митохондрии равен

$$V = \frac{\pi d^3}{6} = \frac{\pi \cdot (1 \cdot 10^{-6})^3}{6} = 5,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3 = 5,2 \cdot 10^{-16} \text{ л.}$$

Молярная концентрация протонов при $\text{pH} = 7$ составляет 10^{-7} М . Число протонов внутри митохондрии равно

$$N(\text{H}^+) = \nu(\text{H}^+) \cdot N_A = c(\text{H}^+) \cdot V \cdot N_A =$$

$$= 10^{-7} \cdot 5,2 \cdot 10^{-16} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 31.$$

5.2. Число молекул АТФ в одной клетке печени равно

$$N(\text{АТФ}) = \frac{m}{M} \cdot N_A = \frac{0,2 \cdot 10^{-15}}{503} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,4 \cdot 10^5.$$

На одну митохондрию приходится

$$\frac{2,4 \cdot 10^5}{1000} = 240 \text{ молекул АТФ.}$$

Для их синтеза необходимо $240 \cdot 3 = 720$ протонов.

О т в е т ы.

1. $\Delta G' = -51,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

2. $K' = 3,81 \cdot 10^{-3}$; $\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})} = 6,29 \cdot 10^{-6}$.

3. $\Delta G^{\circ'} = -16,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

$K' = 846$; $\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})} = 7614$.

4.1. 38,7 кг.

4.2. 26,9 г.

4.3. Правильный ответ последний.

5.1. 31 протон.

5.2. 720 протонов.

Все константы равновесия зависят от температуры. Для реакций в газовой фазе эта зависимость описывается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

Влияние температуры на константу равновесия определяется знаком теплового эффекта. Если реакция эндотермическая, т. е.

$$\Delta_r H^\circ > 0, \quad \text{то} \quad \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p > 0$$

и с повышением температуры константа равновесия растет, равновесие смещается в сторону продуктов реакции. Если реакция экзотермическая, т. е.

$$\Delta_r H^\circ < 0, \quad \text{то} \quad \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p < 0$$

и с повышением температуры константа равновесия уменьшается, равновесие смещается в сторону реагентов. Эти качественные выводы о влиянии температуры на химическое равновесие согласуются с общим принципом смещения равновесия (*принципом Ле Шателье—Брауна*):

если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект этого воздействия.

Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты. Повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента.

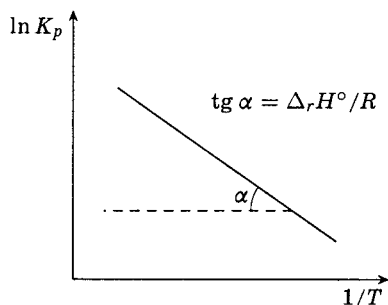


Рис. 3.6. Определение теплового эффекта по зависимости константы равновесия от температуры

Если тепловой эффект реакции не зависит от температуры, то уравнение изобары можно проинтегрировать и представить в виде

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{const},$$

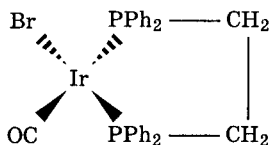
$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

График функции

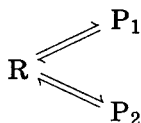
$$\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

представляет собой прямую линию (рис. 3.6), тангенс угла наклона которой равен $-\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$.

Пример 4 (Сорос, 1999). Гидрирование четырехкоординатного комплексного соединения иридия



(Ph—C₆H₅) протекает по следующему механизму:



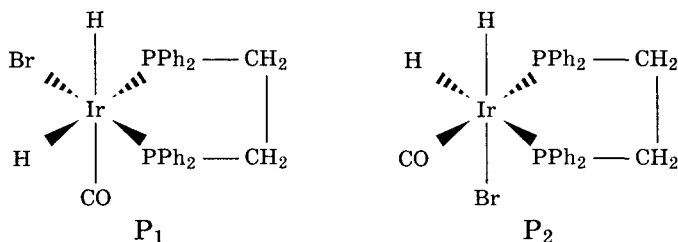
где R — исходный комплекс, P₁ и P₂ — изомерные продукты гидрирования. Константы равновесий R → P₁ и R → P₂ равны K₁ и K₂ соответственно.

1. Объясните, почему при гидрировании образуются два изомерных продукта, и напишите их структурные формулы.

2. Найдите равновесные концентрации веществ R, P₁ и P₂, если начальная концентрация реагента [R]₀ = r.

3. При температуре 25°C в бензольном растворе одного из продуктов (P₂) образуется в 35 раз больше, чем другого; а при температуре 35°C — в 40 раз больше. Определите разность теплот образования продуктов гидрирования $\Delta_f H(P_2) - \Delta_f H(P_1)$.

Решение. 1. При гидрировании образуются два шестикординатных комплекса, отличающиеся пространственным положением лигандов:



2. Равновесные концентрации веществ можно найти из системы уравнений, описывающих константы равновесия и условие материального баланса:

$$\begin{cases} K_1 = \frac{[P_1]}{[R]}, \\ K_2 = \frac{[P_2]}{[R]}, \\ [P_1] + [P_2] + [R] = r. \end{cases}$$

Решение этой системы имеет вид

$$[P_1] = \frac{K_1 r}{1 + K_1 + K_2}, \quad [P_2] = \frac{K_2 r}{1 + K_1 + K_2}, \quad [R] = \frac{r}{1 + K_1 + K_2}.$$

3. Из п. 2 следует, что

$$\frac{[P_2]}{[P_1]} = \frac{K_2}{K_1},$$

значит,

$$\ln \frac{[P_2]}{[P_1]} = \ln K_2 - \ln K_1 = C + \frac{\Delta_r H_1 - \Delta_r H_2}{RT} = C + \frac{\Delta_f H(P_1) - \Delta_f H(P_2)}{RT},$$

где $C = \text{const}_1 - \text{const}_2$ (разность теплот реакций равна разности теплот образования продуктов, так как исходное вещество в обеих реакциях одно и то же).

Применив данное равенство при двух температурах, получим

$$\ln\left(\frac{[P_2]}{[P_1]}\right)_{T_2} - \ln\left(\frac{[P_2]}{[P_1]}\right)_{T_1} = \frac{\Delta_f H(P_1) - \Delta_f H(P_2)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Подставляя значения температур (в кельвинах) и $\frac{[P_2]}{[P_1]}$, находим

$$\Delta_f H(P_1) - \Delta_f H(P_2) = 10,2 \text{ кДж/моль.}$$

О т в е т. 3. $\Delta_f H(P_1) - \Delta_f H(P_2) = 10,2 \text{ кДж/моль.}$

Ионные равновесия в растворах

Частный случай химического равновесия — электролитическая диссоциация. Для электролита АВ, диссоциирующего по уравнению



константа диссоциации имеет вид

$$K = \frac{[A^-] \cdot [B^+]}{[AB]}.$$

Константа диссоциации, в отличие от степени диссоциации, не зависит от концентрации веществ, участвующих в равновесии. Диапазон констант равновесия для разных реакций очень большой — от 10^{-16} до 10^{15} .

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации можно найти следующим образом. Рассмотрим электролит АВ и обозначим его молярную концентрацию через C . По определению степени диссоциации в реакцию диссоциации вступит αC моль/л вещества АВ, и при этом образуется по αC моль/л ионов A^- и B^+ . Равновесные концентрации веществ равны

$$[AB] = C - \alpha C = (1 - \alpha)C, \quad [A^-] = [B^+] = \alpha C \text{ моль/л.}$$

Константа диссоциации равна

$$K = \frac{[A^-] \cdot [B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C.$$

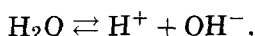
Полученное соотношение называют законом разведения Оствальда.

Для слабых электролитов степень диссоциации мала, и в знаменателе ей можно пренебречь по сравнению с единицей:

$$K \approx \alpha^2 C, \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Отсюда видно, что степень диссоциации электролитов увеличивается с разбавлением.

Диссоциация воды описывается уравнением



Константа диссоциации воды равна

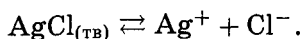
$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Вода — очень слабый электролит, поэтому ее концентрация $[\text{H}_2\text{O}]$ остается практически постоянной при диссоциации, а следовательно, остается постоянной и величина

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

которую называют *ионным произведением воды*. Ионное произведение воды зависит только от температуры: в водных растворах $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ при 25°C .

Диссоциацию малорастворимых веществ характеризуют с помощью специальной константы — *произведения растворимости*. Рассмотрим в качестве примера равновесие в насыщенном растворе AgCl :



Константа равновесия для этого процесса равна

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(\text{тв})}]}.$$

Концентрация твердого вещества $\text{AgCl}_{(\text{тв})}$ остается при диссоциации постоянной, следовательно, постоянным является и произведение $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, которое называют произведением растворимости и обозначают $\text{ПР}(\text{AgCl})$.

Пример 5 (МГУ, 2002). Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Вычислите:

- рН 0,1 М раствора этой кислоты;
- рН раствора, содержащего 0,1 моль/л этой кислоты и 0,1 моль/л ацетата натрия.

Решение. а) Уравнение диссоциации уксусной кислоты:
 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$. Константа диссоциации:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Поскольку $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, можно выразить

$$[\text{H}^+]^2 = K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}].$$

Уксусная кислота — слабый электролит, поэтому равновесная концентрация непродиссоциировавшей кислоты практически равна исходной концентрации: $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.

Получаем

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,32 \cdot 10^{-3};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2,88.$$

б) Ацетат натрия в растворе диссоциирует полностью:



Увеличение концентрации ацетат-ионов подавляет диссоциацию кислоты, поэтому

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{CH}_3\text{COOH}}, \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{CH}_3\text{COONa}}.$$

Отсюда получаем

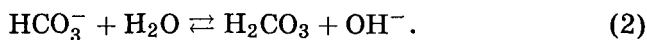
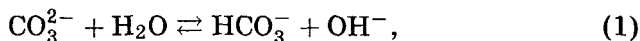
$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}{10^{-1}} = 1,75 \cdot 10^{-5};$$

$$\text{pH} = 4,76.$$

Ответы. а) $\text{pH} = 2,88$; б) $\text{pH} = 4,76$.

Пример 6 (МГУ, 2000). Имеются водные растворы карбоната и гидрокарбоната натрия с концентрациями 0,1 моль/л. В каком из растворов pH будет больше? Дайте обоснованный ответ.

Решение. Рассмотрим уравнения реакций гидролиза в ионном виде:



Чем слабее кислота, тем сильнее гидролиз ее соли. H_2CO_3 — более сильная кислота, чем HCO_3^- , поэтому второе равновесие сильнее смещено влево, чем первое, и концентрация ионов OH^- больше в первой реакции, следовательно, pH больше

в растворе K_2CO_3 . Количественно этот вывод можно обосновать с помощью констант гидролиза:

$$K_h^I = \frac{K_w}{K_a(\text{HCO}_3^-)}, \quad K_h^{II} = \frac{K_w}{K_a(\text{H}_2\text{CO}_3)}.$$

Константа гидролиза связана со степенью гидролиза законом разбавления Оствальда:

$$K_h = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}.$$

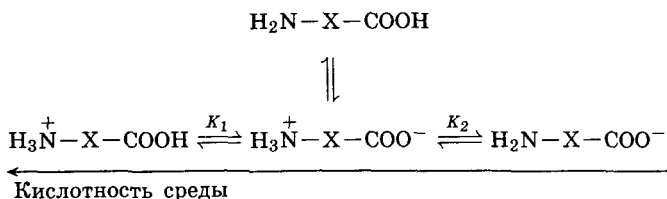
При одинаковых концентрациях α увеличивается с увеличением K_h :

$$K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) > K_a(\text{HCO}_3^-) \Rightarrow K_h^I > K_h^{II} \Rightarrow \\ \Rightarrow \alpha^I > \alpha^{II} \Rightarrow [\text{OH}^-]^I > [\text{OH}^-]^{II} \Rightarrow [\text{H}^+]^I < [\text{H}^+]^{II}.$$

Водородный показатель: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH}^I > \text{pH}^{II}$.

О т в е т. pH больше в растворе карбоната натрия.

Пример 7 (Сорос, 1998). Многие свойства растворов аминокислот и белков определяются зарядом растворенных частиц. В кислой среде аминокислоты находятся преимущественно в протонированной форме, в щелочной — в виде анионов:



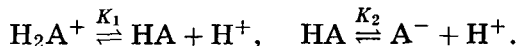
При некотором значении pH, называемом изоэлектрической точкой, средний заряд молекул аминокислоты в растворе будет равен 0, т. е. число отрицательно заряженных молекул будет равно числу положительно заряженных.

1. Найдите изоэлектрическую точку для простых аминокислот, содержащих одну аминогруппу и одну карбоксильную группу, если известны константы кислотной диссоциации протонированной формы K_1 и нейтральной молекулы K_2 .

2. Составьте уравнение для определения концентрации $[\text{H}^+]$, соответствующей изоэлектрической точке, для более сложного случая аминокислоты с одной аминогруппой и двумя карбоксильными группами.

3. Зависит ли изоэлектрическая точка от концентрации раствора в обоих случаях?

Решение. 1. Обозначим нейтральную молекулу аминокислоты НА (неважно, будет ли это биполярный ион или обычная молекула) и рассмотрим равновесия:



Из определения констант равновесия можно найти равновесные концентрации протонированной и диссоциированной форм аминокислоты:

$$[\text{H}_2\text{A}^+] = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{H}^+]}{K_1}, \quad [\text{A}^-] = \frac{K_2 \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}^+]}.$$

В изоэлектрической точке $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$, откуда следует, что $[\text{H}^+]^2 = K_1 \cdot K_2$, а значение рН равно

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2},$$

где рК — показатель кислотности: $\text{p}K = -\lg K$.

2. Аналогично рассмотрим случай аминокислоты с двумя карбоксильными группами. Нейтральную молекулу обозначим H_2A и рассмотрим равновесия:



Из определения констант равновесия можно найти равновесные концентрации $[\text{H}_3\text{A}^+]$, $[\text{HA}^-]$ и $[\text{A}^{2-}]$:

$$[\text{H}_3\text{A}^+] = \frac{[\text{H}_2\text{A}] \cdot [\text{H}^+]}{K_1}, \quad [\text{HA}^-] = \frac{K_2 \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]},$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Подставляя эти концентрации в условие равенства количества положительных и отрицательных зарядов:

$$[\text{H}_3\text{A}^+] = [\text{HA}^-] + 2 \cdot [\text{A}^{2-}],$$

получим следующее кубическое уравнение для концентрации $[\text{H}^+]$ в изоэлектрической точке:

$$[\text{H}^+]^3 = K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{H}^+] + 2K_1 \cdot K_2 \cdot K_3.$$

Это уравнение можно точно решить численными итерационными методами. Приближенное решение возможно, если третья константа диссоциации K_3 очень мала; в этом случае вто-

рым слагаемым в правой части уравнения можно пренебречь, и мы получим $[H^+]^2 \approx K_1 \cdot K_2$, как и для одноосновной аминокислоты.

3. В обоих случаях изоэлектрическая точка определяется только константами диссоциации аминокислоты, которые не зависят от концентрации раствора.

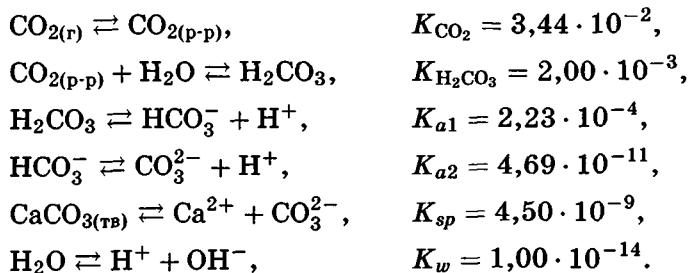
Пример 8 (МХО, 2005, Тайвань). Щелочность воды и растворимость CO_2 . Эта задача демонстрирует возможности расчетных методов аналитической химии в определении равновесного состава растворов при различных значениях кислотности. Все аналитические расчеты основаны на сочетании закона действующих масс (констант равновесия) и условий материального баланса и электронейтральности. Кроме того, во многих случаях концентрации различных частиц отличаются на несколько порядков, и некоторыми из них можно пренебречь. Все это есть в данной задаче.

Щелочностью называют способность воды связывать ионы H^+ . Щелочность необходимо знать для водоподготовки и для понимания химических и биологических процессов в природных водах. В общем случае главными частицами, ответственными за щелочность воды, являются ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- . При рН ниже 7 присутствие ионов H^+ существенно снижает щелочность. Количественное значение щелочности рассчитывают по уравнению

$$\text{щелочность} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+].$$

Вклад различных ионов в значение щелочности зависит от рН.

Уравнения рассматриваемых в задаче реакций и соответствующие константы равновесия (при 298 К) записаны ниже:



1. Природные поверхностные воды, как правило, содержат растворенный CO_2 . Рассчитайте отношения равновесных концентраций $[\text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}]$ в воде при $\text{pH} = 7$.

2. Газообразный CO_2 , присутствующий в атмосфере, может влиять на щелочность. Рассчитайте концентрацию (моль/л) $\text{CO}_{2(\text{p-p})}$, растворенного в чистой воде, которая находится в равновесии с чистым воздухом при давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па и температуре 298 К. Мольная доля CO_2 в воздухе равна 0,0360 %. (При расчетах допустите, что стандартное давление = 1 атм.)

Растворимость (S) CO_2 в воде определяется следующим выражением:

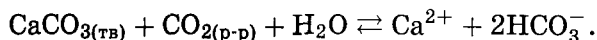
$$S = [\text{CO}_{2(\text{p-p})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

Растворимость атмосферного CO_2 в воде, находящейся в равновесии с чистым воздухом при давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па и температуре 298 К, меняется с изменением щелочности.

3. Рассчитайте растворимость (моль/л) атмосферного CO_2 в чистой воде. Диссоциацией воды можно пренебречь.

4. Рассчитайте растворимость (моль/л) атмосферного CO_2 в растворе с исходной концентрацией NaOH $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

При температуре 298 К и давлении $1,01 \cdot 10^5$ Па чистый воздух находится в равновесии с насыщенным водным раствором CaCO_3 . В этой системе происходит обратимая реакция:



5. Рассчитайте константу равновесия записанной выше реакции.

6. Рассчитайте концентрацию (мг/л) ионов Ca^{2+} в насыщенном водном растворе CaCO_3 , находящемся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим CO_2 .

7. Рассчитайте щелочность (моль/л) раствора, обсуждаемого в п. 6.

8. Вода подземного озера насыщена CaCO_3 и имеет повышенное содержание CO_2 . Равновесная концентрация ионов Ca^{2+} в воде озера равна 100 мг/л. Считая, что озеро вместе с воздухом над ним — закрытая равновесная система, рассчитайте парциальное давление (Па) CO_2 в этом воздухе.

Решение. 1. Равновесный состав раствора угольной кислоты при $\text{pH} = 7$ можно определить через константы равновесия угольной кислоты:

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 2,23 \cdot 10^{-4}, \quad [\text{H}^+] = 1,00 \cdot 10^{-7},$$

следовательно,

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1,00 \cdot 10^{-7}}{2,23 \cdot 10^{-4}} = 4,48 \cdot 10^{-4}.$$

Аналогично из выражения для второй константы диссоциации

$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,69 \cdot 10^{-11}$$

при $\text{pH} = 7$ следует отношение концентраций

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1,00 \cdot 10^{-7}}{4,69 \cdot 10^{-11}} = \frac{1}{4,69 \cdot 10^{-4}}.$$

Таким образом, искомое соотношение имеет вид

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] = 4,48 \cdot 10^{-4} : 1 : 4,69 \cdot 10^{-4}.$$

2. Для реакции $\text{CO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{p-p})}$ константа равновесия выражается через парциальное давление газообразного CO_2 и его молярную концентрацию в растворе:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{p-p})}]}{p_{\text{CO}_2}}.$$

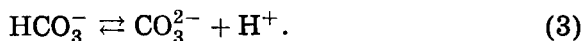
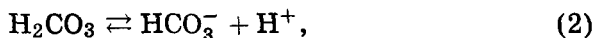
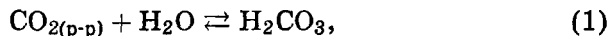
Парциальное давление CO_2 находим по закону Дальтона:

$$p_{\text{CO}_2} = 3,60 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 3,60 \cdot 10^{-4} \text{ атм.}$$

Отсюда получаем

$$[\text{CO}_{2(\text{p-p})}] = K_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} = 3,44 \cdot 10^{-2} \cdot 3,60 \cdot 10^{-4} = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

3. При растворении CO_2 в чистой воде надо учесть три равновесия:



Из первого равновесия находим равновесную концентрацию H_2CO_3 :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot [\text{CO}_{2(\text{p-p})}] = 2,00 \cdot 10^{-3} \cdot 1,24 \cdot 10^{-5} = 2,48 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

В растворе CO_2 концентрация карбонат-ионов ничтожно мала, поэтому условие электронейтральности раствора выглядит так: $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$. Подставим это условие в константу равновесия (2):

$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{a1} = 2,23 \cdot 10^{-4},$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \sqrt{2,23 \cdot 10^{-4} \cdot 2,48 \cdot 10^{-8}} = 2,35 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Растворимость CO_2 равна

$$\begin{aligned} S &= [\text{CO}_{2(\text{p-p})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \approx \\ &\approx [\text{CO}_{2(\text{p-p})}] + [\text{HCO}_3^-] = \\ &= 1,24 \cdot 10^{-5} + 2,35 \cdot 10^{-6} = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

4. В разбавленном растворе щелочи растворимость CO_2 увеличивается, главным образом, за счет реакции



Найдем константу равновесия:

$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2(\text{p-p})}][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_{2(\text{p-p})}][\text{OH}^-][\text{H}^+]} = \\ &= \frac{K_{a1} \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{K_w} = 4,46 \cdot 10^7. \end{aligned}$$

Так как константа равновесия очень велика, равновесие полностью смещено вправо и весь гидроксид-ион превратился в гидрокарбонат-ион: $[\text{HCO}_3^-] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$

Найдем концентрации остальных ионов в растворе:

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_{2(\text{p-p})}]K} = \frac{1,00 \cdot 10^{-3}}{1,24 \cdot 10^{-5} \cdot 4,46 \cdot 10^7} = 1,81 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л,}$$

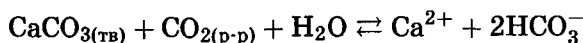
$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 5,52 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{4,69 \cdot 10^{-11} \cdot 1,00 \cdot 10^{-3}}{5,52 \cdot 10^{-9}} = 8,50 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Растворимость CO_2 в 0,001 М растворе NaOH равна

$$\begin{aligned} S &= [\text{CO}_{2(\text{p-p})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \approx \\ &\approx [\text{CO}_{2(\text{p-p})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = \\ &= 1,24 \cdot 10^{-5} + 1,00 \cdot 10^{-3} + 8,50 \cdot 10^{-6} = \\ &= 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

5. Для реакции



константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_{2(\text{p-p})}]}$$

Представим эту константу через другие константы, заданные в условии:

$$\begin{aligned} K &= [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]} \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_{2(\text{p-p})}]} = \\ &= \frac{K_{sp}K_{a1}}{K_{a2}} K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,28 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

6. В водном растворе кальций содержится в виде гидрокарбоната, поэтому справедливо условие электронейтральности: $[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$. Подставим это условие в константу равновесия, найденную в п. 5:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_{2(\text{p-p})}]} = \frac{4[\text{Ca}^{2+}]^3}{[\text{CO}_{2(\text{p-p})}]},$$

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= \left(\frac{K[\text{CO}_{2(\text{p-p})}]}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{4,28 \cdot 10^{-5} \cdot 1,24 \cdot 10^{-5}}{4} \right)^{1/3} = \\ &= 5,10 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 20,5 \text{ мг/л.} \end{aligned}$$

7. Точное условие электронейтральности:

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-].$$

Из этого выражения следует, что щелочность раствора равна удвоенной концентрации ионов кальция:

$$\begin{aligned} \text{щелочность} &= [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = \\ &= 2[\text{Ca}^{2+}] = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

8. Используем константу равновесия, найденную в п. 6 с учетом условия электронейтральности:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_{2(\text{p-p})}]} = \frac{4[\text{Ca}^{2+}]^3}{[\text{CO}_{2(\text{p-p})}]} = 4,28 \cdot 10^{-5};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ мг/л} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}_{2(\text{p-p})}] = \frac{4[\text{Ca}^{2+}]^3}{K} = \frac{4 \cdot (2,50 \cdot 10^{-3})^3}{4,28 \cdot 10^{-5}} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Парциальное давление CO_2 в газовой фазе находим из константы равновесия K_{CO_2} :

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{p-p})}]}{K_{\text{CO}_2}} = 0,0424 \text{ атм} = 4300 \text{ Па}.$$

Ответы.

- | | | |
|-------------------------|------------------------------|---------------------------|
| 1. $4,48 \cdot 10^{-4}$ | : 1 : $4,69 \cdot 10^{-4}$. | 5. $4,28 \cdot 10^{-5}$. |
| 2. $1,24 \cdot 10^{-5}$ | моль/л. | 6. 20,5 мг/л. |
| 3. $1,48 \cdot 10^{-5}$ | моль/л. | 7. $1,02 \cdot 10^{-3}$ |
| 4. $1,02 \cdot 10^{-3}$ | моль/л. | 8. 4300 Па. |

Пример 9 (МХО, 2006, Корея). Кислотно-основные равновесия. 1. Рассчитайте равновесные концентрации $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HSO}_4^-]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ в $1,0 \cdot 10^{-7}$ М растворе серной кислоты ($K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$, $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ при 25°C).

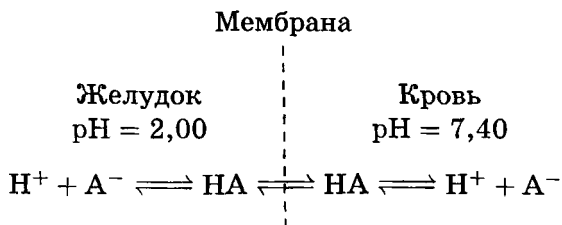
2. Рассчитайте объем 0,80 М раствора NaOH, который нужно добавить к 250 мл водного раствора, приготовленного из 3,48 мл концентрированного водного раствора фосфорной кислоты, чтобы получить буферный раствор с $\text{pH} = 7,4$.

Справочные данные: концентрированная фосфорная кислота — массовая доля H_3PO_4 85 %, плотность раствора 1,69 г/мл, молярная масса H_3PO_4 98,00 г/моль, показатели констант диссоциации H_3PO_4 :

$$pK_1 = 2,15, \quad pK_2 = 7,20, \quad pK_3 = 12,44.$$

Эффективность лекарств сильно зависит от их способности попадать в кровь. Кислотно-основные равновесия играют важную роль в поглощении лекарств.

Рассмотрим поглощение кровью слабокислотного лекарства аспирина (ацетилсалициловой кислоты, $pK = 3,52$). Мембрана непроницаема для анионов кислоты A^- , а нейтральные молекулы HA легко проникают через нее. В условиях равновесия



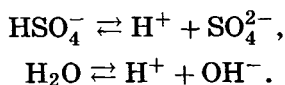
в фазах крови и желудка равновесные концентрации недиссоциированных форм (НА) одинаковы.

3. Рассчитайте отношение общей концентрации всех форм аспирина в крови к общей концентрации всех форм аспирина в желудке.

4. Предположим, что после принятия пищи pH в желудке возрастает до 5,0 и сохраняется примерно в течение 30 мин. Рассчитайте отношение концентраций всех форм аспирина в крови и желудке при этом pH.

Решение. 1. При расчете состава такого разбавленного раствора надо учесть диссоциацию воды. Серная кислота по первой ступени диссоциирована полностью, поэтому молекул H_2SO_4 в растворе нет.

Рассмотрим два равновесия:



Пусть продиссоциировало x моль/л HSO_4^- и y моль/л H_2O , тогда концентрации частиц в растворе равны (М)

$$\begin{aligned}
 [\text{HSO}_4^-] &= 10^{-7} - x, & [\text{SO}_4^{2-}] &= x, \\
 [\text{OH}^-] &= y, & [\text{H}^+] &= 10^{-7} + x + y.
 \end{aligned}$$

При таком выборе переменных уравнения материального баланса

$$[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = 10^{-7}$$

и электронейтральности

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

выполняются автоматически. Значения x и y можно найти, решив систему уравнений для констант равновесия:

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x \cdot (10^{-7} + x + y)}{10^{-7} - x} = 1,2 \cdot 10^{-2},$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = y \cdot (10^{-7} + x + y) = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

Систему можно решить методом последовательных приближений. Но есть и другой вариант: введем вспомогательные переменные: $\alpha = 10^{-7} - x$, $\beta = 10^{-7} - y$. По химическому смыслу α — концентрация непродиссоциировавшего гидросульфата, β — уменьшение концентрации гидроксид-ионов по сравнению с чистой водой. Так как серная кислота сильная даже по второй ступени, особенно в разбавленном растворе, почти весь гидросульфат диссоциирует, поэтому $\alpha \ll \beta$ и $\alpha \ll 10^{-7}$ М. Перепишем систему в новых переменных и учтем малость α :

$$K_2 = \frac{(10^{-7} - \alpha) \cdot (3 \cdot 10^{-7} - \alpha - \beta)}{\alpha} \approx$$

$$\approx \frac{10^{-7} \cdot (3 \cdot 10^{-7} - \beta)}{\alpha} = 1,2 \cdot 10^{-2},$$

$$K_w = (10^{-7} - \beta) \cdot (3 \cdot 10^{-7} - \alpha - \beta) \approx$$

$$\approx (10^{-7} - \beta) \cdot (3 \cdot 10^{-7} - \beta) = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

Из второго уравнения находим $\beta = 5,9 \cdot 10^{-8}$. Подставляя это значение в первое уравнение, получаем $\alpha = 2,0 \cdot 10^{-12}$. Концентрации частиц в искомом растворе:

$$[\text{HSO}_4^-] = \alpha = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ М},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-7} - \alpha = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ М},$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} - \beta = 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ М},$$

$$[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-7} - \alpha - \beta = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ М}.$$

2. Сначала найдем исходное количество фосфорной кислоты:

$$\nu(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3,48 \cdot 1,69 \cdot 0,85/98,00 = 0,051 \text{ моль}.$$

Теперь определим, каково соотношение ионов фосфорной кислоты в растворе с $\text{pH} = 7,4$. Из выражения для второй константы диссоциации фосфорной кислоты

$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

следует, что при

$$pH = pK_2 = 7,2$$

концентрации кислых фосфатов равны:

$$[HPO_4^{2-}] = [H_2PO_4^-].$$

У нас раствор чуть менее кислый, поэтому гидрофосфата немного больше:

$$[HPO_4^{2-}] > [H_2PO_4^-].$$

Пусть $\nu(HPO_4^{2-}) = x$ моль, $\nu(H_2PO_4^-) = y$ моль. Для x и y записываем уравнения материального баланса:

$$x + y = 0,051$$

и действующих масс:

$$\frac{x}{y} = \frac{K_2}{[H^+]} = 10^{pH - pK_2} = 1,59,$$

$x = 0,031$, $y = 0,020$. Для того чтобы получить такие количества фосфатов нейтрализацией H_3PO_4 , необходимо затратить

$$\nu(NaOH) = 2 \cdot 0,031 + 0,020 = 0,082 \text{ моль.}$$

Объем раствора NaOH равен

$$V = \frac{0,082}{0,8} = 0,103 \text{ л} = 103 \text{ мл.}$$

3. Из константы диссоциации ацетилсалициловой кислоты

$$K = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]}$$

можно найти отношение концентраций аниона и непродиссоциировавшей кислоты:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K}{[H^+]} = 10^{pH - pK_2}.$$

В крови $pH = 7,40$,

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{7,40 - 3,52} = 7\,586,$$

$$[A^-] + [HA] = 7\,587[HA].$$

В желудке $pH = 2,00$,

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{2,00 - 3,52} = 0,03,$$

$$[A^-] + [HA] = 1,03[HA].$$

В крови общее количество всех форм аспирина больше, чем в желудке, в $\frac{7587}{1,03} = 7370$ раз.

4. Расчеты аналогичны приведенным в п. 2–3. Оставляем их в качестве домашнего упражнения.

Ответы.

$$1. [\text{H}^+] = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ М}, [\text{OH}^-] = 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ М},$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ М}, [\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ М}.$$

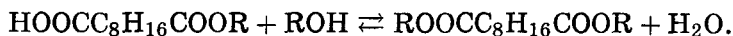
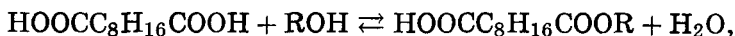
2. 103 мл.

3. 7370.

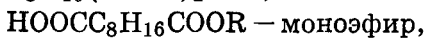
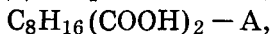
4. 243 (часть аспирина остается в желудке).

Пример 10 (Сорос, 1999). Молекула себациновой (декандиовой) кислоты содержит две карбоксильные группы, разделенные длинной углеводородной цепью. Поэтому с высокой степенью точности можно считать, что константа этерификации карбоксильной группы не зависит от того, этерифицирована ли вторая карбоксильная группа. Пусть константа этерификации карбоксильной группы равна K . Рассчитайте, в каком молярном соотношении следует взять этанол и себациновую кислоту, чтобы после установления равновесия реакционная смесь содержала одинаковое количество моно- и диэфира.

Решение. Запишем уравнения реакций этерификации:



Для краткости введем следующие обозначения:



Выразим константы равновесия через равновесные концентрации веществ:

$$K = \frac{[\text{моноэфир}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{A}] \cdot [\text{ROH}]},$$

$$K = \frac{[\text{диэфир}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{моноэфир}] \cdot [\text{ROH}]}.$$

Разделив одно уравнение на другое, находим

$$[\text{моноэфир}] \cdot [\text{моноэфир}] = [\text{A}] \cdot [\text{диэфир}].$$

Учитывая, что по условию молярные концентрации эфиров равны, получаем

$$[\text{моноэфир}] = [\text{диэфир}] = [A].$$

Подставляя это равенство в выражение для константы равновесия, находим связь между равновесными концентрациями спирта и воды:

$$[H_2O] = K \cdot [ROH].$$

Найдем начальные концентрации спирта и кислоты. Начальная концентрация спирта складывается из его равновесной концентрации и концентрации израсходованного спирта, которая согласно уравнениям реакций равна равновесной концентрации воды:

$$[ROH]_0 = [ROH] + [H_2O] = [ROH] \cdot (1 + K).$$

Начальная концентрация кислоты складывается из ее равновесной концентрации и концентрации израсходованной кислоты, которая согласно уравнениям реакций равна сумме равновесных концентраций моно- и диэфира:

$$[A]_0 = [A] + [\text{моноэфир}] + [\text{диэфир}] = 3 \cdot [A].$$

Наконец, из уравнений реакций следует, что равновесная концентрация воды равна утроенной равновесной концентрации диэфира:

$$[H_2O] = 3 \cdot [\text{диэфир}] = 3 \cdot [A] = [A]_0.$$

Искомое молярное отношение спирта и кислоты равно

$$\frac{[ROH]_0}{[A]_0} = \frac{[ROH] \cdot (1 + K)}{[H_2O]} = \frac{[ROH] \cdot (1 + K)}{[ROH] \cdot K} = \frac{(1 + K)}{K}.$$

Отв. Спирт : кислота = $\frac{(1 + K)}{K}$.

Задачи для самостоятельного решения

1 (МГУ, 2002). Константа скорости реакции изомеризации $Z \rightarrow A$ равна 77 ч^{-1} , а константа скорости обратной реакции $A \rightarrow Z$ равна 35 ч^{-1} . Рассчитайте состав равновесной смеси (в граммах), полученной из 80 г вещества Z.

Отв. 25 г Z, 55 г A.

2 (МГУ, 1998). Один моль сероводорода поместили в сосуд объемом 30 л и нагрели до 800°C. Давление в сосуде оказалось равным 420 кПа. Рассчитайте степень разложения сероводорода и константу равновесия K_p для реакции $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{S}$.

Ответ. $\eta(\text{H}_2\text{S}) = 0,41$; $K_p = 0,85$.

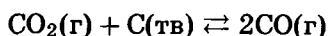
3 (МГУ, 2003). В равновесной смеси при некоторой температуре содержится 6,0 моль HI, 3,0 моль H_2 и 0,8 моль I_2 . При охлаждении константа равновесия $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ увеличилась в 2 раза. Рассчитайте количества веществ в новой равновесной смеси.

Ответ. 6,6 моль HI, 2,7 моль H_2 , 0,5 моль I_2 .

4 (МГУ, 2006). Смесь 1,2 моль водорода и 0,7 моль иода (в парах) выдержали до установления равновесия при 800°C. В результате реакции выделилось 8,4 кДж теплоты. Рассчитайте константу равновесия $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при этой температуре, если теплота образования HI равна 7,0 кДж/моль.

Ответ. $K = 24$.

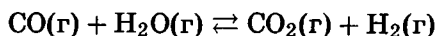
5. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси



содержится 17 % (по объему) CO_2 . Сколько процентов CO_2 будет содержаться в газе при общем давлении 20 атм? При каком давлении в газе будет содержаться 25 % CO_2 ?

Ответ. $\chi(\text{CO}_2) = 12,5\%$, $p = 54$ атм.

6. Константа равновесия реакции



при 500°C равна $K_p = 5,5$. Смесь, состоящую из 1 моль CO и 5 моль H_2O , нагрели до этой температуры. Рассчитайте мольную долю H_2O в равновесной смеси.

Ответ. $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 0,674$.

7. Для реакции



$\Delta_r G^\circ = -2508$ Дж·моль⁻¹ при 250°C. При каком общем давлении степень превращения PCl_5 в PCl_3 и Cl_2 при 250°C составит 30 %?

Ответ. $p = 18,0$ бар.

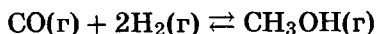
8. При исследовании газофазной реакции $2A + B \rightarrow 3C + 2D$ обнаружили, что если смешать 1,00 моль А, 2,00 моль В и 1,00 моль D, то в равновесной смеси при 25°C и общем давлении 1 бар будет находиться 0,90 моль С. Рассчитайте мольную долю каждого вещества при равновесии, константу равновесия и $\Delta_r G^\circ$.

Ответ. $\chi_A = 0,087$, $\chi_B = 0,370$, $\chi_C = 0,195$, $\chi_D = 0,348$, $K_p = 0,324$, $\Delta_r G^\circ = 2,80$ кДж · моль⁻¹.

9 (МГУ, 1999). Некоторое вещество вступает в параллельные обратимые реакции $A \rightleftharpoons B$ и $A \rightleftharpoons C$ с константами равновесия K_1 и K_2 соответственно. Определите равновесные концентрации веществ А, В и С, если исходная концентрация вещества А была равна a моль/л, а вещества В и С до реакции отсутствовали.

Ответ. $[A] = \frac{a}{1+K_1+K_2}$, $[B] = \frac{aK_1}{1+K_1+K_2}$, $[C] = \frac{aK_2}{1+K_1+K_2}$.

10. Константа равновесия реакции



при 500 К равна $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте общее давление, необходимое для получения метанола с 90 % -м выходом, если СО и Н₂ взяты в соотношении 1 : 2.

Ответ. $p = 231$ бар.

11 (МХО, 2001, Индия). СО, широко использующийся в органическом синтезе, может быть получен взаимодействием СО₂ с графитом. Используя приведенные ниже данные, покажите, что при стандартных условиях (298,15 К) константа равновесия $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{тв}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{г})$ меньше единицы.

$$\text{CO}_2(\text{г}): \quad \Delta_f H^\circ = -393,51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$S^\circ = 213,79 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\text{CO}(\text{г}): \quad \Delta_f H^\circ = -110,53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$S^\circ = 197,66 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1};$$

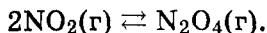
$$\text{C}(\text{графит}): \quad S^\circ = 5,74 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Вычислите температуру, при которой приведенная выше реакция имеет константу равновесия, равную единице. При проведении расчетов считайте стандартные термодинамические величины не зависящими от температуры.

Приведенная выше реакция проводится между CO_2 и избытком горячего графита в реакторе, в котором поддерживается температура 800°C и общее давление $5,0$ бар. Константа равновесия K_p при этих условиях равна $10,0$. Рассчитайте парциальное давление CO в равновесной системе.

Ответы. $T = 980$ К; $p(\text{CO}) = 3,7$ бар.

12 (МХО, 1992, США). Парамагнитный газ NO_2 димеризуется в диамагнитный газ N_2O_4 :



1. Изобразите льюисовы структуры молекул NO_2 и N_2O_4 , используя при необходимости резонансные формы.

2. При температуре 298 К энергии Гиббса образования для NO_2 и N_2O_4 равны $51,84$ кДж/моль и $98,28$ кДж/моль соответственно. Имеется 1 моль $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г})$ при 298 К и 1 атм. Рассчитайте, какая доля вещества разложится при этой температуре, если общее давление поддерживать равным 1 атм.

3. Энтальпия реакции разложения диамагнитного газа N_2O_4 равна $53,03$ кДж/моль. При какой температуре степень разложения N_2O_4 будет в два раза больше, чем в п. 2?

Ответы. 2. $16,6\%$. 3. 318 К.

13 (МХО, 2005, Тайвань). Сворачивание белков. Белки существуют в двух формах — нативной (N) и денатурированной (U, от слова *unfolded*). Равновесие между этими формами описывается уравнением



с константой равновесия $K(T)$.

1. Чему равна константа равновесия, если нативная и денатурированная формы присутствуют в равновесной смеси в равных количествах?

2. Чему равно стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ процесса, если нативная и денатурированная формы присутствуют в равновесной смеси в равных количествах?

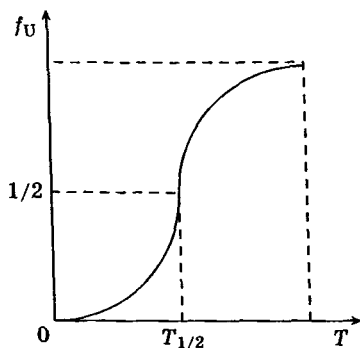
3. Пусть $(C_N)_{eq}$ и $(C_U)_{eq}$ обозначают равновесные концентрации форм N и U в растворе, а C — общую концентрацию белка в растворе. Тогда доля денатурированной формы при

равновесии задается выражением

$$f_U = \frac{(C_U)_{eq}}{C}$$

Выразите f_U через константу равновесия K .

Зависимость доли денатурированной формы от температуры имеет вид



Точку $T = T_{\frac{1}{2}}$, при которой $f_U = \frac{1}{2}$, называют температурой денатурации.

4. Какой знак имеет $\Delta_r G^\circ(T)$ при температуре: а) ниже $T_{\frac{1}{2}}$; б) выше $T_{\frac{1}{2}}$?

5. Как изменяется $\Delta_r G^\circ(T)$ в следующих случаях:
при повышении температуры от $T_{\frac{1}{2}}$,
при понижении температуры от $T_{\frac{1}{2}}$?

Выберите вариант ответа:

- а) уменьшается в обоих случаях,
- б) увеличивается в обоих случаях,
- в) увеличивается в первом случае, уменьшается во втором случае,
- г) уменьшается в первом случае, увеличивается во втором случае.

Ответы.

1. $K = 1$.

2. $\Delta_r G^\circ = 0$.

3. $f_U = \frac{K}{K+1}$. 5. г).

4. а) > 0 ; б) < 0 .

14 (МХО, 2006, Корея). Энтальпия, энтропия и устойчивость. Все химические реакции в живой и неживой природе подчиняются законам термодинамики. Константа равновесия любой химической реакции определяется изменением стандартной энергии Гиббса, которая в свою очередь зависит от изменения энтальпии, изменения энтропии и температуры.

1. Для каждого из утверждений а)–е) укажите все величины из перечисленных ниже, для которых данное утверждение справедливо:

константа равновесия, K_{eq} ;

изменение энтропии, $\Delta_r S$;

изменение энтальпии, $\Delta_r H$;

изменение энергии Гиббса, $\Delta_r G$

а) сильно зависит от температуры,

б) определяется энергией связи,

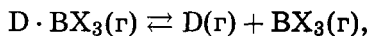
в) изменение меры беспорядка,

г) выражается через количества реагентов и продуктов,

д) мера самопроизвольности реакции,

е) количество поглощаемой или выделяемой теплоты.

2. Рассмотрим равновесие в реакциях разложения донорно-акцепторных соединений бора в газовой фазе:



$$K_p = \frac{[D][\text{BX}_3]}{[D \cdot \text{BX}_3]}.$$

Константы диссоциации (K_p) для $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3$ и $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{BMe}_3$ при 100°C равны 0,472 и 0,128 атм соответственно. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса этих реакций при 100°C . Какое соединение более устойчиво в этих условиях?

3. Стандартное изменение энтропии диссоциации $\Delta_r S^\circ$ для $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3$ составляет 45,7 кал/(моль·К) и 40,0 кал/(моль·К) для $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{BMe}_3$. Рассчитайте стандартное изменение энтальпии для обеих реакций разложения. В каком соединении центральная связь прочнее? Считайте, что $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ не зависят от температуры.

4. Какой фактор — энтропийный ($T\Delta_r S$) или энтальпийный ($\Delta_r H$) — определяет общую устойчивость этих комплексов?

5. При какой температуре $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{VMe}_3$ будет более термодинамически стабилен, чем $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{VMe}_3$? Считайте, что $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ не зависят от температуры.

Ответы.

1. а) K_{eq} и ΔG ; б) ΔH ; в) ΔS ; г) K_{eq} ; д) ΔG ; е) ΔH .

2. $\Delta G^\circ = 0,56$ ккал/моль для $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{VMe}_3$ и $1,52$ ккал/моль для $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{VMe}_3$.

3. $\Delta H^\circ = 17,6$ ккал/моль для $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{VMe}_3$ и $16,4$ ккал/моль для $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{VMe}_3$.

5. $T < 210$ К.

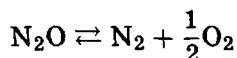
15. При 25°C мы имеем

$$\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) = -16,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Рассчитайте $\Delta_r G(\text{NH}_3)$ при парциальных давлениях N_2 , H_2 и NH_3 , равных 3 атм, 1 атм и 4 атм соответственно. В какую сторону реакция будет при этих условиях идти самопроизвольно?

Ответ. $\Delta_r G = -14,4$ кДж \cdot моль $^{-1}$; в сторону образования NH_3 .

16 (МХО, 2006, тренировочные сборы). Константа равновесия реакции



равна $2,57 \cdot 10^{12}$, $9,55 \cdot 10^9$, $1,38 \cdot 10^8$ при температурах 227, 427, 727°C соответственно.

1. Определите энтальпию реакции при температуре 250°C .

2. Какой знак имеет величина ΔC_p реакции?

3. При температуре 727°C реакция идет самопроизвольно слева направо в стационарном режиме при давлениях

$$p(\text{O}_2) = 0,5 \text{ бар}, \quad p(\text{N}_2) = 104 \text{ мм рт. ст.}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}) = 10^{-7} \text{ бар.}$$

В какое минимальное число раз нужно изменить давление кислорода, чтобы реакция самопроизвольно пошла в противоположную сторону?

Ответы. 1. $\Delta_r G = -81,4$ кДж/моль. 2. $\Delta C_p < 0$.

3. Увеличить в 2,14 раза.

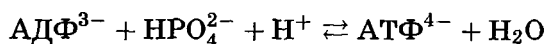
17. Рассчитайте степень насыщения миоглобина кислородом при $p(\text{O}_2) = 30$ мм рт. ст. (парциальное давление кислорода в легких)

$$s = \frac{n(\text{MbO}_2)}{n(\text{MbO}_2) + n(\text{Mb})},$$

если стандартная энергия Гиббса реакции оксигенирования $\text{Mb} + \text{O}_2 = \text{MbO}_2$ при 310 К равна $-12,95$ кДж · моль⁻¹.

Ответ. 86 %.

18. В энергетическом балансе живых организмов особую роль играет аденозин-5'-трифосфат (АТФ). При синтезе этого вещества из аденозин-5'-дифосфата (АДФ) затрачивается энергия, которая затем может высвободиться при гидролизе. Константа равновесия синтеза АТФ:



при 25°C равна 41.

1. а) Напишите выражения для констант синтеза и гидролиза АТФ.

б) Рассчитайте константу гидролиза АТФ до АДФ.

2. а) Рассчитайте стандартные энергии Гиббса реакций синтеза и гидролиза АТФ. Какая из реакций возможна при стандартных условиях?

б) Рассчитайте $\Delta_r G$ реакций синтеза и гидролиза АТФ при концентрациях ионов, близких к нормальным физиологическим значениям:

$$[\text{АДФ}^{3-}] = [\text{НРО}_4^{2-}] = [\text{АТФ}^{4-}] = 10^{-4} \text{ моль/л, } \text{pH} = 7.$$

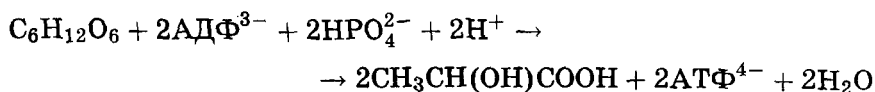
Какая из реакций возможна при этих условиях?

3. Важным источником энергии живых клеток является глюкоза. В анаэробных клетках энергия выделяется при брожении глюкозы, а в аэробных — при ее полном окислении кислородом воздуха. В нейтральной среде изменение энергии Гиббса при молочнокислом брожении равно -218 кДж/моль, а при полном окислении глюкозы -2880 кДж/моль.

а) Напишите уравнения указанных реакций.

б) Сколько молекул АТФ может быть синтезировано за счет энергии, запасенной в одной молекуле глюкозы, в аэробных и анаэробных клетках?

в) Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции



при стандартных концентрациях глюкозы и молочной кислоты и физиологических концентрациях ионов.

г) Почему число молекул АТФ, реально синтезируемое в аэробных и анаэробных клетках (38 и 2 на одну молекулу глюкозы), меньше теоретически рассчитанного в п. 3б?

О т в е т ы. 1. $K_{\text{гидр}} = 0,024$.

2. а) $\Delta_r G_{\text{синт}}^\circ = -9\,200$ Дж/моль, $\Delta_r G_{\text{гидр}}^\circ = 9\,200$ Дж/моль.

б) $\Delta_r G_{\text{синт}}^\circ = 53,5$ кДж/моль, $\Delta_r G_{\text{гидр}}^\circ = -53,5$ кДж/моль.

3. б) В аэробных клетках — 53 молекулы АТФ, в анаэробных — 4 молекулы.

в) $\Delta_r G = -111$ кДж/моль глюкозы.

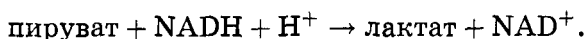
19. В таблице приведены стандартные энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ$) различных метаболических реакций. Рассчитайте соответствующие значения $\Delta_r G^{\circ'}$ при стандартных состояниях компонентов, принятых в биохимии.

№	Реакция	$\Delta_r G^\circ$, ккал · моль ⁻¹
гликолиз и спиртовое брожение		
1	Глюкоза + АТФ ⁴⁻ → глюкозо-6-Ф ²⁻ + АДФ ³⁻ + Н ⁺	+3,9
2	Гликоген (одна единица глюкозы) + Н ₂ О → 2лактат ⁻ + 2Н ⁺	-32,2
3	Ацетальдегид + НАД · Н + Н ⁺ → этанол + НАД ⁺	-14,90
цикл лимонной кислоты		
4	Оксалоацетат ²⁻ + ацетил-КоА + Н ₂ О → цитрат ³⁻ + КоА + Н ⁺	+1,8
5	Изоцитрат ³⁻ + $\frac{1}{2}$ О ₂ + Н ⁺ → α-кетоглутарат ²⁻ + Н ₂ О + СО ₂	-3,9
6	Фумарат ²⁻ + Н ₂ О → малат ²⁻	-0,88
другие реакции		
7	$\frac{1}{2}$ Бутират ⁻ + $\frac{1}{2}$ О ₂ + КоА + $\frac{1}{2}$ Н ⁺ → ацетил-КоА + Н ₂ О	-42,5
8	Пируват ⁻ + О ₂ + Н ⁺ → 3СО ₂ + 2Н ₂ О	-282,84

Ответ.

№	1	2	3	4	5	6	7	8
$\Delta_r G^{\circ'}$, ккал·моль ⁻¹	-5,64	-51,3	-5,36	-7,7	+5,6	-0,88	-37,7	-273,3

20. В клетке при 25°C и pH = 7 протекает реакция



Рассчитайте значение $\Delta_r G$ для приведенной выше реакции, если концентрации веществ в живой клетке следующие: пирувата — 380 мкмоль·л⁻¹, NADH — 50 мкмоль·л⁻¹, лактата — 3700 мкмоль·л⁻¹, NAD⁺ — 540 мкмоль·л⁻¹. Стандартная энергия Гиббса реакции (при pH = 7)

$$\Delta G^{\circ'} = -25,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В какую сторону будет смещено равновесие при указанных условиях?

Ответ. $\Delta_r G = -13,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, равновесие смещено в сторону продуктов реакции.

21 (ВХО, 2004). Энергетика гликолиза. Один из биохимических путей переноса энергии в живых организмах включает гликолиз — расщепление глюкозы до более простых веществ. Этот процесс начинается с фосфорилирования глюкозы аденозинтрифосфатом (АТФ) и изомеризации образующегося сложного эфира:

		$\Delta_r G^{\circ}$, кДж/моль
1	Глюкоза + АТФ ⁴⁻ → глюкозо-6-Ф ²⁻ + АДФ ³⁻ + Н ⁺	+16,3
2	Глюкозо-6-Ф ²⁻ → фруктозо-6-Ф ²⁻	+1,7

1. Изобразите структуру иона глюкозо-6-Ф²⁻ в проекции Хеурса для β-формы.

2. Рассчитайте $\Delta_r G^{\circ'}$ для приведенных выше двух реакций.

Энергетика биохимических реакций сильно зависит от концентрации реагентов и продуктов. Предположим, что в клетке

созданы следующие концентрации веществ:

$$c(\text{АДФ}^{3-}) = c(\text{АТФ}^{4-}) = 100 \text{ мкмоль/л,}$$

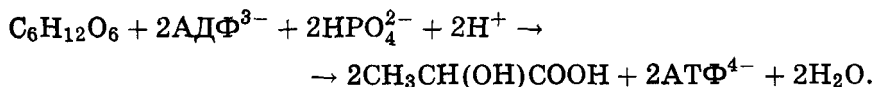
$$c(\text{глюкоза}) = 500 \text{ мкмоль/л,}$$

$$c(\text{глюкозо-6-}\Phi^{2-}) = 5000 \text{ мкмоль/л.}$$

3. При каком минимальном значении рН реакция фосфорилирования глюкозы станет термодинамически возможной?

4. Определите константу равновесия между фосфатами глюкозы и фруктозы и найдите процентное содержание фруктозо-6-фосфата в равновесной смеси. Объясните, зависит ли это содержание от исходной концентрации фосфатов.

5. При молочнокислом брожении суммарное уравнение гликолиза имеет вид



Используя закон Гесса, рассчитайте изменение энергии Гиббса в этой реакции при стандартных концентрациях глюкозы и молочной кислоты, рН = 7 и концентрации остальных ионов 100 мкмоль/л. Известно, что для гидролиза АТФ



стандартная биохимическая энергия Гиббса

$$\Delta_r G^{\circ'} = -30,5 \text{ кДж/моль.}$$

Необходимая информация: температура 298 К; стандартные энергии Гиббса образования в растворе:

$$\Delta_f G^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -910 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f G^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = -518 \text{ кДж/моль.}$$

Ответы.

2. $\Delta_r G_1^{\circ'} = -23,6 \text{ кДж/моль, } \Delta G_2^{\circ'} = +1,7 \text{ кДж/моль.}$

3. рН = 3,86.

4. $K = 0,504$, $x(\Phi\Phi) = 33,5\%$ и не зависит от исходного состава.

5. $\Delta_r G(\text{гликолиза}) = -19,4 \text{ кДж/моль.}$

22. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции, для которой константа равновесия:

а) увеличивается в 2 раза,

б) уменьшается в 2 раза при изменении температуры от 298 К до 308 К.

Ответы. а) $\Delta_r H^\circ = +53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,

б) $\Delta_r H^\circ = -53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

23. При 50°C количество нативной формы рибофлавина в 390 раз превышает количество денатурированной, а при 100°C — в 6 раз. Рассчитайте:

а) энтальпию реакции денатурации рибофлавина;

б) равновесный состав смеси при 90°C?

Ответы. а) $\Delta_r H = 122,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

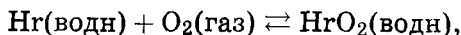
б) $\frac{n(\text{нат.})}{n(\text{денат.})} = 27$ раз.

24. При диссоциации NH_4Cl при 427°C давление пара составляет 608 кПа, а при увеличении температуры до 459°C оно возрастает до 1115 кПа. Рассчитайте а) константу равновесия, б) стандартную энергию Гиббса реакции, в) стандартную энтальпию, г) стандартную энтропию реакции диссоциации (все функции — при 427°C). Считайте, что пар ведет себя как идеальный газ, а $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры в указанном температурном интервале.

Ответы. а) $K_p = 9,24$; б) $\Delta_r G^\circ = -12,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

в) $\Delta_r H^\circ = 161,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; г) $\Delta_r S = 249 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

25. Для реакции оксигенирования



где Hr — гемеритрин (кислородпереносящий пигмент *Golfingia gouldii*), константы равновесия имеют следующие значения:

$t, ^\circ\text{C}$	К
0	9120
25	380

Найдите стандартную теплоту оксигенирования $\Delta_r H^\circ$ и изменение энтропии $\Delta_r S^\circ$ для этой реакции при 25°C.

Ответ. $\Delta_r H^\circ = -86,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,

$\Delta_r S^\circ = -239,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

26 (МГУ, 2004). Рассчитайте степень диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени:

а) в 0,1 М растворе H_2S ;

б) в 0,1 М растворе H_2S , содержащем 1 М HCl .

Константа диссоциации H_2S по первой ступени: $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$.

Ответы. а) $\alpha = 3,2 \cdot 10^{-3}$; б) $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-6}$.

27 (МГУ, 2006). Какую надо создать молярную концентрацию гидроксида аммония, для того чтобы в полученном растворе рН был равен 10? Константа диссоциации гидроксида аммония равна $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Ответ. $C = 6,6 \cdot 10^{-4}$ М.

28 (МГУ, 2003). Константа диссоциации гидроксида аммония равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Определите массу хлорида аммония, которую необходимо добавить к 500 мл 0,1 М раствора гидроксида аммония, чтобы понизить концентрацию OH^- ионов в растворе в 50 раз.

Ответ. $m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1,792$ г.

29 (МХО, 1996, Москва). рН 0,226 %-го водного раствора одноосновной кислоты равен 2,536. При разбавлении раствора в 2 раза рН увеличивается до 2,692.

1. Определите константу диссоциации кислоты.

2. Определите молярную концентрацию кислоты в исходном растворе.

3. Определите молярную массу и формулу кислоты, если плотность исходного раствора равна 1,00 г/мл.

4. На сколько может увеличиться рН раствора любой одноосновной кислоты при разбавлении в n раз? Установите верхнюю и нижнюю границы для ΔpH . Диссоциацией воды при решении задачи можно пренебречь.

Ответы.

1. $K = 1,83 \cdot 10^{-4}$.

3. НСOОН .

2. $C = 0,0492$ М.

4. $\frac{1}{2} \lg n < \Delta\text{pH} < \lg n$.

30 (МХО, 2001, Индия). Фосфорная кислота используется в производстве минеральных удобрений. Кроме того, фосфорная кислота и ее различные соли применяются при обработке металлов, в пищевой промышленности, при изготовлении моющих средств и зубной пасты.

1. Даны значения pK для трех последовательных стадий диссоциации фосфорной кислоты при 25°C :

$$pK_{1a} = 2,12, \quad pK_{2a} = 7,21, \quad pK_{3a} = 12,32.$$

Запишите формулу основания, сопряженного с дигидрофосфат-ионом, и рассчитайте для этого основания значение pK_b .

2. Очень часто небольшие количества фосфорной кислоты добавляют в безалкогольные напитки типа «Кола» для придания напиткам кислого или терпкого привкуса. «Кола» (плотность $1,00$ г/мл) содержит $0,050$ мас. % фосфорной кислоты.

Вычислите pH «Колы» (в расчетах не учитывайте вторую и третью стадии диссоциации фосфорной кислоты). Можно считать, что кислотность среды обусловлена только фосфорной кислотой.

3. В сельском хозяйстве фосфорная кислота используется как удобрение. Фосфорная кислота концентрацией $1,00 \cdot 10^{-3}$ М добавлена к водной суспензии почвы; обнаружено, что pH этой суспензии равен $7,00$. Вычислите мольную долю каждой из фосфорсодержащих частиц, присутствующих в растворе. При расчетах допустите, что ни один из компонентов почвы не взаимодействует ни с одним фосфорсодержащим компонентом.

4. Цинк — важный микроэлемент, который необходим растениям для роста. Растения могут поглощать цинк только в водорастворимой форме. В некотором образце почвенной воды, имеющей $pH = 7,0$, единственным источником цинка и фосфата является фосфат цинка. Рассчитайте концентрацию ионов Zn^{2+} и PO_4^{3-} в данном растворе,

$$P_r(Zn_3(PO_4)_2) = 9,1 \cdot 10^{-33}.$$

Ответы. 1. $pK_{2b} = 6,79$.

2. $pH = 2,46$.

3. $\chi(H_3PO_4) = 8,10 \cdot 10^{-6}$, $\chi(H_2PO_4^-) = 0,618$,

$\chi(HPO_4^{2-}) = 0,382$, $\chi(PO_4^{3-}) = 1,83 \cdot 10^{-6}$.

4. $[Zn^{2+}] = 9,0 \cdot 10^{-5}$ М, $[PO_4^{3-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$ М.

§ 5. Распределения по энергии и скорости

Системы, находящиеся в равновесии, характеризуются определенными значениями термодинамических параметров —

температуры, энергии, объема. Такие параметры называют *макроскопическими*, они описывают всю систему в целом. Если рассматривать отдельные частицы, образующие систему, то у них есть свои параметры — *микроскопические*: энергия, скорость, координата.

Все частицы в системе имеют разные значения микроскопических параметров, однако весь набор частиц характеризуется некоторым распределением параметров. Средние значения по таким распределениям определяют макроскопические свойства системы.

Существует два типа распределений — дискретные и непрерывные. В первом случае переменная x может принимать только дискретные значения: x_i , где индекс i принимает только целые значения, например $i = 1, 2, \dots, N$. Распределение характеризуется набором вероятностей p_i , с которыми x принимает значения x_i . Вероятности p_i удовлетворяют двум основным условиям:

1) $p_i \geq 0$ (вероятность — неотрицательная величина);

2) $\sum_i p_i = 1$ (условие нормировки).

Среднее значение величины x по этому распределению определяется суммированием по всем значениям x_i с учетом их вероятностей:

$$\langle x \rangle = \sum_i p_i x_i.$$

В непрерывном случае величина x принимает непрерывный ряд значений в некотором интервале, а распределение характеризуется плотностью вероятности $\rho(x)$. Вероятность того, что переменная примет значение от x до $x + dx$, равна $\rho(x) dx$. Как и вероятности в дискретном распределении, плотность вероятности в непрерывном распределении обладает двумя основными свойствами:

1) $\rho(x) \geq 0$ (вероятность — неотрицательная величина);

2) $\int \rho(x) dx = 1$ (условие нормировки).

Среднее значение величины x по этому распределению определяется интегрированием по всей области изменения x с учетом плотности вероятности:

$$\langle x \rangle = \int x \rho(x) dx.$$

В качестве примера мы рассмотрим два равновесных распределения — по энергии и по скорости. Представим себе, что термодинамическая система состоит из молекул, каждая из которых может находиться на одном из энергетических уровней E_n , $n = 1, 2, \dots, \infty$. Система находится в термодинамическом равновесии при температуре T . Тогда доля молекул, находящихся на i -м уровне, описывается *распределением Больцмана*:

$$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}}{\sum_i \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}}$$

(N — общее число частиц, $k = \frac{R}{N_A}$ — постоянная Больцмана). Числитель этого распределения называют *больцмановским фактором* (множителем). Иногда это распределение записывают в другом виде: если существует несколько уровней с одинаковой энергией E_i , то их объединяют в одну группу путем суммирования больцмановских множителей:

$$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}}{\sum_i g_i \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}}$$

(g_i — вырожденность энергетического состояния, т. е. число уровней с одной и той же энергией E_i).

Макроскопические параметры системы, находящейся в тепловом равновесии с окружающей средой, можно вычислить с помощью распределения Больцмана. Средняя энергия определяется как среднее по уровням энергии с учетом их статистических весов (вероятности):

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}}{\sum_i g_i \exp\left\{-\frac{E_i}{kT}\right\}}.$$

Распределение Больцмана является дискретным, так как уровни энергии могут принимать лишь дискретные значения.

Пример 1. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 300 см^{-1} . Какова вероятность того, что

молекула будет находиться на верхнем уровне при 250°C ? ($1 \text{ см}^{-1} = 12,0 \text{ Дж/моль} = 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$.)

Решение. Применим распределение Больцмана:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp\left\{-\frac{1,99 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 523}\right\}}{1 + \exp\left\{-\frac{1,99 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 523}\right\}} = 0,304.$$

Ответ. 0,304.

Пример 2. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E . При какой температуре

а) все молекулы будут находиться на нижнем уровне,

б) число молекул на нижнем уровне будет равно числу молекул на верхних уровнях,

в) число молекул на нижнем уровне будет в три раза меньше, чем число молекул на верхних уровнях?

Решение. Для расчета числа молекул на нижнем уровне воспользуемся распределением Больцмана:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + 3 \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\}}.$$

а) $\frac{N_0}{N} = 1$; $\exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} = 0$; $T = 0$. При понижении температуры все молекулы накапливаются на нижнем уровне.

б) $\frac{N_0}{N} = \frac{1}{2}$; $\exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} = \frac{1}{3}$; $T = \frac{E}{[k \ln(3)]}$.

в) $\frac{N_0}{N} = \frac{1}{4}$; $\exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} = 1$; $T = \infty$. При высоких температурах молекулы равномерно распределены по уровням энергии, так как все больцмановские множители почти одинаковы и близки к 1.

Ответы. а) $T = 0$; б) $T = \frac{E}{[k \ln(3)]}$; в) $T = \infty$.

Для молекул идеальных газов, находящихся в тепловом равновесии, известно другое — уже непрерывное — распределение: по скорости. Его называют *распределением Максвелла*. Плотность вероятности этого распределения имеет вид

$$\rho(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot v^2 \exp\left\{-\frac{mv^2}{2kT}\right\}$$

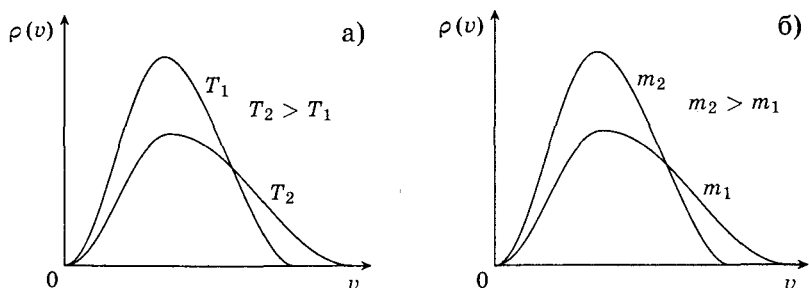


Рис. 3.7. Функция распределения Максвелла по скоростям: а) при одной и той же массе и разных температурах; б) при разных массах и одной и той же температуре

(m — масса молекулы газа). Выражение $\rho(v) dv$ описывает вероятность того, что молекула имеет абсолютное значение скорости в интервале от v до $v + dv$. Графики функции $\rho(v)$ при различных значениях температуры и массы молекул приведены на рис. 3.7.

Скорость, соответствующую максимуму функции распределения, называют наиболее вероятной скоростью молекул:

$$v_{\max} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2}$$

(M — молярная масса газа), а средняя скорость определяется выражением

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v\rho(v) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

Чем тяжелее газ, тем медленнее двигаются его молекулы.

Задачи для самостоятельного решения

1. Приведите примеры дискретных и непрерывных распределений в окружающей жизни.

2. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 100 см^{-1} . Какова вероятность того, что молекула будет находиться на низшем уровне при 25°C ?

Отв. $p = 0,619$.

3. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 600 см^{-1} . При какой температуре на верхнем уровне будет в два раза меньше молекул, чем на нижнем?

Ответ. $T = 1248 \text{ К}$.

4. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E . Найдите среднюю энергию молекул:

- а) при очень низких температурах,
- б) при очень высоких температурах.

Ответы. а) $\langle E \rangle = 0$, б) $\langle E \rangle = \frac{3E}{4}$.

5. В равновесной смеси α - и β -глюкозы содержание β -аномера равно 64% при температуре 25°C . Оцените разность энергий между этими изомерами.

Ответ. $E_\alpha - E_\beta = 1430 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6. Равновесная смесь содержит два изомера при 25°C . Во сколько раз одного изомера больше, чем другого, если разница в энергии между ними составляет:

- а) 1 кДж/моль;
- б) 5 кДж/моль;
- в) 10 кДж/моль?

Ответы. $\frac{n_1}{n_2} =$ а) 1,5; б) 7,5; в) 57.

7. Рассчитайте наиболее вероятную скорость молекул углекислого газа при температуре 300 К.

Ответ. $337 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

8. Рассчитайте среднюю скорость атомов гелия при нормальных условиях.

Ответ. $\langle v \rangle = 1200 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

9. При какой температуре средняя скорость молекул кислорода равна $500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$?

Ответ. $T = 378 \text{ К}$.

10. При некоторых условиях средняя скорость молекул кислорода равна $400 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равна средняя скорость молекул водорода при этих же условиях?

Ответ. $\langle v \rangle = 1600 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

11. При температуре 25°C средняя скорость молекул некоторого газа равна $274 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равна средняя скорость молекул этого газа при температуре 250°C ?

Ответ. $\langle v \rangle = 363 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

12. Пользуясь распределением Максвелла, рассчитайте среднюю кинетическую энергию движения молекул массой m при температуре T . Равна ли эта энергия кинетической энергии при средней скорости?

Ответ. $\langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{3kT}{2}$. Не равна.

§ 6. Электрохимические цепи

Термодинамические характеристики многих реакций можно измерить экспериментально с помощью электрохимических цепей — систем, состоящих из двух электродов, помещенных в раствор электролита или в два разных раствора, находящихся в контакте друг с другом. Электрохимические цепи, способные вырабатывать электрическую энергию, называют *химическими источниками тока*.

В *химических цепях* источником электрической энергии является энергия Гиббса протекающей в системе окислительно-восстановительной химической реакции. Реакции окисления и восстановления в гальваническом элементе протекают на разных электродах, т. е. разделены в пространстве. Электрод, на котором происходит окисление, называют *анодом*; а электрод, на котором происходит восстановление, — *катодом*. Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления. Разность потенциалов на концах цепи называют *электродвижущей силой* (ЭДС).

Если гальванический элемент работает обратимо при постоянных температуре и давлении, то его ЭДС E однозначно связана с энергией Гиббса ΔG протекающей в нем химической реакции:

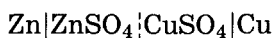
$$\Delta G = -nFE,$$

где n — число электронов, участвующих в реакции,

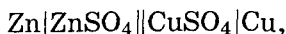
$$F = 96\,500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ — постоянная Фарадея,}$$

равная заряду одного моля электронов.

Для гальванического элемента принята следующая форма записи (на примере элемента Даниэля—Якоби):

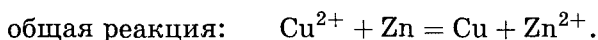
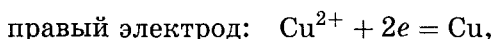


или



где сплошная вертикальная линия | обозначает границу раздела между разными фазами, пунктирная вертикальная линия | — границу между разными растворами, а двойная сплошная вертикальная линия || — солевой мостик. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

Реакции на отдельных электродах (как окислительные, так и восстановительные) обычно записывают как реакции восстановления, поэтому общая реакция в гальваническом элементе записывается как разность между реакциями, протекающими на правом и левом электродах:



ЭДС элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов:

$$E = E_{\text{п}} - E_{\text{л}}.$$

Если ЭДС элемента положительна, то реакция (так, как она записана в элементе) протекает самопроизвольно, поскольку для нее $\Delta G < 0$. Если ЭДС элемента отрицательна, то самопроизвольно протекает обратная реакция.

Потенциал любого электрода можно рассчитать по формуле Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}},$$

где c_{Ox} и c_{Red} — концентрации окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в электродной реакции, E° — стандартный потенциал электрода (при $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}} = 1 \text{ M}$), R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. При 25°C получаем

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0257}{n} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}.$$

Стандартная ЭДС гальванического элемента равна разности стандартных потенциалов:

$$E^{\circ} = E_{\text{п}}^{\circ} - E_{\text{л}}^{\circ}$$

и связана со стандартной энергией Гиббса ΔG° протекающей в нем химической реакции:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно. На практике измеряют разность потенциалов исследуемого электрода и стандартного электрода сравнения. Стандартные электродные потенциалы измеряют в условиях, когда концентрации всех участников реакции, протекающей на исследуемом электроде, равны единице, а давление газа (для газовых электродов) равно 1 бар (10^5 Па). Для водных растворов в качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод, потенциал которого при всех температурах принят равным нулю. Стандартный электродный потенциал E° электрода равен стандартной ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода.

Зная значения стандартных потенциалов, можно рассчитать стандартную ЭДС гальванического элемента. Например, для элемента Даниэля—Якоби стандартная ЭДС равна

$$E^\circ = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = +0,337 - (-0,763) = +1,100 \text{ В.}$$

ЭДС элемента и электродные потенциалы являются интенсивными свойствами, т. е. не зависят от количества раствора. При умножении уравнения электродной реакции на постоянный коэффициент ΔG реакции и число участвующих в ней электронов изменяются в одинаковое число раз, поэтому электродные потенциалы и ЭДС элемента не изменяются.

Определение термодинамических характеристик

Зная стандартную ЭДС гальванического элемента, можно рассчитать ΔG° и константу равновесия протекающей в элементе реакции:

$$K = \exp \left\{ \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{nFE^\circ}{RT} \right\}.$$

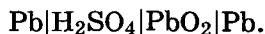
Измеряя ЭДС элемента при нескольких температурах, находят производную $\frac{dE}{dT}$ — температурный коэффициент ЭДС, зная который, можно рассчитать ΔS и ΔH реакции, протека-

ющей в гальваническом элементе:

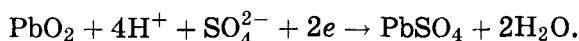
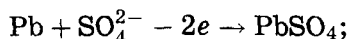
$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}, \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + nFT \frac{dE}{dT}.$$

Химические источники тока

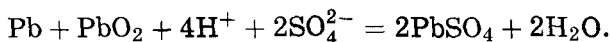
Химические источники тока подразделяют на гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы. *Гальванические элементы* — это источники тока одноразового действия, поскольку после израсходования реагентов в процессе разряда они становятся неработоспособными. *Аккумуляторы* можно использовать многократно, так как при пропускании через них постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора). Наиболее распространенным является свинцовый аккумулятор:



Один электрод аккумулятора состоит из свинца, а другой из свинца, покрытого слоем PbO_2 . Электролитом служит 30 % -й водный раствор H_2SO_4 . На электродах аккумулятора протекают следующие процессы:



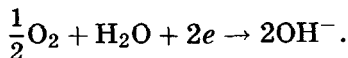
Суммарная реакция:



При разряде аккумулятора эта реакция протекает слева направо, а при зарядке — справа налево.

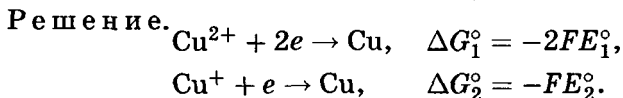
Топливные элементы способны непрерывно работать в течение длительного времени, благодаря тому что к электродам постоянно подводятся реагенты. В качестве окислителя в топливных элементах обычно используют кислород или воздух, а в качестве восстановителя (топлива) — водород, гидразин, метанол, углеводороды и т.п. Наиболее известным является водородно-кислородный топливный элемент, в котором используются пористые угольные электроды с нанесенным катализатором (мелкодисперсная платина), а в качестве электролита 30—40 % -й водный раствор KOH. На электродах элемента

протекают следующие реакции:

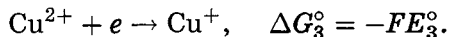


Суммарная реакция: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$. Широкому практическому применению топливных элементов препятствует отсутствие доступных катализаторов.

Пример 1. Определите стандартный электродный потенциал электрода $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, если известны стандартные электродные потенциалы для Cu^{2+}/Cu и Cu^+/Cu .

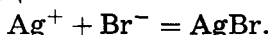


Вычитая из первого уравнения второе, получаем



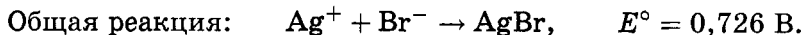
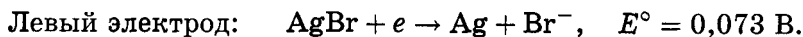
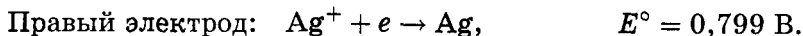
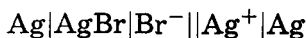
Так как $\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ$, мы получаем $E_3^\circ = 2E_1^\circ - E_2^\circ$.

Пример 2. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция



Рассчитайте стандартную ЭДС элемента при 25°C , ΔG° , константу равновесия реакции и растворимость AgBr в воде. Необходимые данные об электродных потенциалах возьмите из химических справочников.

Решение.



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -nFE^\circ = -(96\,500 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1})(0,726 \text{ В}) = \\ &= -70,06 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \end{aligned}$$

$$K = \exp\left\{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{70\,060}{8,314 \cdot 298}\right\} = 1,87 \cdot 10^{12},$$

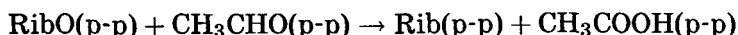
$$\frac{1}{K} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = c^2.$$

Отсюда получаем $c = 7,31 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

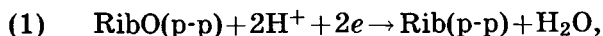
Отв. $E^\circ = 0,726 \text{ В}$, $\Delta G^\circ = -70,06 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,
 $K = 1,87 \cdot 10^{12}$, $c = 7,31 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Пример 3. Стандартные электродные потенциалы пар RibO/Rib (окисленная и восстановленная формы рибофлавина) и $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CHO}$ (уксусная кислота — ацетальдегид) при 25°C равны $-0,21 \text{ В}$ и $-0,60 \text{ В}$ соответственно. Рассчитайте константу равновесия реакции восстановления рибофлавина ацетальдегидом при температуре 25°C в нейтральном растворе. Как отразится на величине ЭДС соответствующего гальванического элемента изменение кислотности раствора?

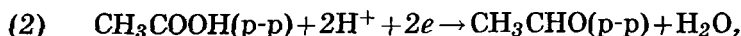
Решение. Реакцию восстановления



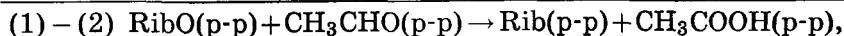
можно представить в виде суммы двух полуреакций:



$$E_1^\circ = -0,21 \text{ В},$$



$$E_2^\circ = -0,60 \text{ В},$$



$$E^\circ = +0,39 \text{ В}.$$

Зная стандартную ЭДС, можно рассчитать константу равновесия:

$$K = \exp \left\{ \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{nFE^\circ}{RT} \right\} = \\ = \exp \left\{ \frac{2 \cdot 96\,500 \cdot 0,39}{8,314 \cdot 298} \right\} = 1,55 \cdot 10^{13}.$$

Изменение кислотности среды не влияет на величину электродвижущей силы гальванического элемента, так как в суммарной реакции ионы водорода не участвуют.

Отв. $K = 1,55 \cdot 10^{13}$.

Пример 4 (МХО, 2006, Корея). Молекулы воды весьма устойчивы, из-за чего долгое время воду считали химическим элементом. Но в 1800 г. Николсону и Карлайлю удалось электролизом разложить воду на водород и кислород.

1. Воду можно рассматривать как продукт окисления водорода кислородом. Водород из воды можно выделить, подвергая электролизу водный раствор сульфата натрия. На платиновом электроде, присоединенном к отрицательному полюсу аккумулятора, происходит восстановление молекул воды с выделением водорода. Среда раствора в приэлектродном пространстве становится щелочной. Запишите уравнение полуреакции восстановления воды.

2. Воду можно рассматривать и как продукт восстановления кислорода водородом. При электролизе кислород получают окислением воды на платиновом электроде, присоединенном к положительному полюсу. Запишите уравнение полуреакции окисления воды.

3. Если оба электрода изготовлены из меди, газ на начальной стадии электролиза выделяется только на одном электроде. Запишите уравнение полуреакции, происходящей на электроде, на котором не выделяется газ.

Еще один компонент раствора, который можно восстановить, — это ион натрия. В водном растворе ион натрия до металлического натрия не восстанавливается, поскольку первой восстанавливается вода. Однако металлический натрий можно получить электролизом расплава хлорида натрия.

4. На основе описанных выше фактов установите соответствие между уравнениями полуреакций и стандартными электродными потенциалами.

Восстановление иона водорода	→	0,000 В.
Восстановление кислорода		-2,710 В.
Восстановление воды		-0,830 В.
Восстановление иона Na^+		+0,340 В.
Восстановление иона Cu^{2+}		+1,230 В.

На значение электродного потенциала влияют реакции, происходящие около него. Потенциал электрода Cu^{2+}/Cu в растворе с концентрацией ионов Cu^{2+} 0,100 моль/л меняется при осаждении $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

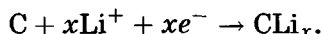
5. Осаждение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ из такого раствора начинается при $\text{pH} = 4,84$. Рассчитайте произведение растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

6. Рассчитайте стандартный электродный потенциал полуреакции $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{тв}) + 2e \rightarrow \text{Cu}(\text{тв}) + 2\text{OH}^-$.

7. Рассчитайте электродный потенциал медного электрода при указанной выше концентрации ионов меди и $\text{pH} = 1,00$.

8. Значение потенциала медного электрода оказалось равно $0,0144 \text{ В}$. Определите pH раствора.

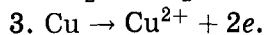
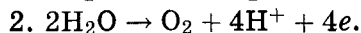
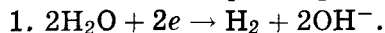
В литиевых аккумуляторах действующим компонентом положительных электродов служит смешанный оксид лития и кобальта, а отрицательных — углерод. Проводящей основой является графит. В циклах зарядки/разрядки происходят следующие обратимые полуреакции:



Электрическую емкость аккумуляторных батарей принято измерять в $\text{мА} \cdot \text{ч}$ (миллиампер · час).

9. Места для размещения ионов и атомов лития располагаются между слоями графита, причем стехиометрическое отношение углерод : литий составляет $6 : 1$. Рассчитайте электрическую емкость литий-графитового материала. Ответ с тремя значащими цифрами выразите в $\text{мА} \cdot \text{ч}$ в расчете на $1,00 \text{ г}$ графита.

Решение. Первые три вопроса элементарны.



4. Чем меньше стандартный потенциал, тем слабее окислитель и тем сильнее соответствующий ему восстановитель. Из перечисленных окислителей самый слабый — Na^+ , поэтому наиболее отрицательный потенциал $-2,710 \text{ В}$ соответствует окислительно-восстановительной паре Na^+/Na . Самый сильный окислитель из упомянутых в данной задаче — O_2 , его восстановлению соответствует наиболее положительный потенциал $+1,230 \text{ В}$.

Осталось две полуреакции: восстановление воды и восстановление Cu^{2+} . В водном растворе солей меди (II) на катоде выделяется медь, т. е. Cu^{2+} восстанавливается легче, чем вода,

следовательно, реакция $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ имеет больший стандартный потенциал, чем восстановление воды, т. е. $+0,340$ В. Восстановление воды до водорода характеризуется стандартным потенциалом $-0,830$ В.

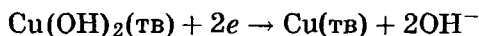
5. В растворе с $\text{pH} = 4,84$ концентрация гидроксид-ионов равна

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-4,84}} = 6,92 \cdot 10^{10} \text{ М.}$$

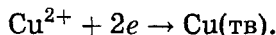
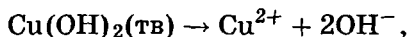
Произведение растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равно

$$\begin{aligned} \text{ПР}(\text{Cu}(\text{OH})_2) &= [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0,100 \cdot (6,92 \cdot 10^{-10})^2 = \\ &= 4,79 \cdot 10^{-20}. \end{aligned}$$

6. Реакцию



можно представить как сумму двух реакций:



Найдем стандартные энергии Гиббса этих реакций. В первом случае энергия Гиббса рассчитывается через константу равновесия, т. е. произведение растворимости:

$$\begin{aligned} \Delta G_1^\circ &= -RT \ln \text{ПР} = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln(4,79 \cdot 10^{-20}) = \\ &= 110,2 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Во втором случае энергия Гиббса связана со стандартным электродным потенциалом:

$$\Delta G_2^\circ = -nFE^\circ = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0,340 = -65,6 \text{ кДж/моль.}$$

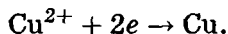
Стандартная энергия Гиббса искомой реакции равна

$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = 110,2 - 65,6 = 44,6 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартный потенциал полуреакции равен

$$E_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{44\,600}{2 \cdot 96\,500} = -0,231 \text{ В.}$$

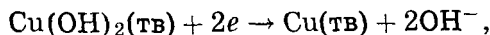
7. При $\text{pH} = 1$ гидроксид меди не осаждается, поэтому рассматриваем электродный потенциал полуреакции



Применяем уравнение Нернста:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cu}^{2+}] = 0,340 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96\,500} = 0,310 \text{ В.}$$

8. Значение 0,0144 В ближе к стандартному потенциалу реакции



чем для $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}(\text{тв})$. Применим к первой из указанных реакций уравнение Нернста:

$$E_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [\text{OH}^{-}]^2,$$

$$0,0144 = -0,231 - \frac{8,314 \cdot 298}{96\,500} \ln [\text{OH}^{-}],$$

$$[\text{OH}^{-}] = 7,06 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{pH} = 14 + \lg(7,06 \cdot 10^{-5}) = 9,85.$$

9. 1,00 г графита содержит $\frac{1,00}{12} = 0,0833$ моль углерода и может разместить $\frac{0,0833}{6} = 0,0139$ моль лития. Для того чтобы получить такое количество лития, необходим заряд $0,0139 \cdot 96\,500 = 1\,340$ Кл. Осталось пересчитать кулоны в миллиампер-часы:

$$1 \text{ мА} \cdot \text{ч} = 10^{-3} \text{ А} \cdot 3\,600 \text{ с} = 3,60 \text{ Кл.}$$

Электрическая емкость материала в расчете на 1,00 г графита составляет

$$\frac{1\,340}{3,60} = 372 \text{ мА} \cdot \text{ч.}$$

Ответы.

- | | |
|--|---|
| 4. $\text{O}_2(+1,230)$, $\text{H}_2\text{O}(-0,830)$, | 7. $E = 0,310 \text{ В.}$ |
| $\text{Na}^+(-2,710)$, $\text{Cu}^{2+}(+0,340)$. | 8. $\text{pH} = 9,85.$ |
| 5. $\text{IP} = 4,79 \cdot 10^{-20}.$ | 9. $Q = 372 \text{ мА} \cdot \text{ч/г.}$ |
| 6. $E^{\circ} = -0,231 \text{ В.}$ | |

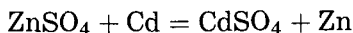
Задачи для самостоятельного решения

Для решения некоторых задач этого раздела необходимы справочные данные. Их можно найти, например, в приложениях к книге В. Еремин и др. Основы физической химии. — М.: Экзамен, 2005.

1. Определите стандартный электродный потенциал электрода Fe^{3+}/Fe по данным для электродов Fe^{2+}/Fe и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

$$\text{Отв. } E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^{\circ} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 2E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}}{3}.$$

2. Рассчитайте константу равновесия реакции



при 25°C по данным о стандартных электродных потенциалах.

$$\text{Отв. } K = 6,75 \cdot 10^{-13}.$$

3. Три гальванических элемента имеют стандартные ЭДС соответственно 0,01, 0,1 и 1,0 В при 25°C . Рассчитайте константы равновесия реакций, протекающих в этих элементах, если количество электронов для каждой реакции $n = 1$.

$$\text{Отв. } K = 1,48; K = 49,0; K = 8,0 \cdot 10^{16}.$$

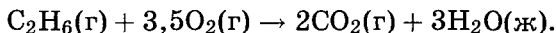
4. ЭДС элемента $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}|\text{AgCl}|\text{Ag}$ при 25°C равна 0,322 В. Чему равен рН раствора HCl ?

$$\text{Отв. } \text{pH} = 0,84.$$

5. Рассчитайте потенциал водородного электрода в чистой воде при 25°C .

$$\text{Отв. } E = -0,414 \text{ В}.$$

6. Рассчитайте стандартную ЭДС топливного элемента, в котором протекает реакция



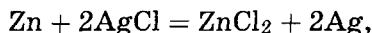
Необходимые термодинамические данные возьмите в справочниках.

$$\text{Отв. } E^{\circ} = 1,086 \text{ В}.$$

7. Водородно-кислородный топливный элемент работает при 25°C и давлениях кислорода и водорода, равных 3 бар. Чему равна ЭДС элемента, если считать газы идеальными?

$$\text{Отв. } E = 1,250 \text{ В}.$$

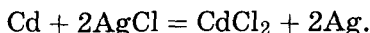
8. Вычислите тепловой эффект реакции



протекающей в гальваническом элементе при 273 К, если ЭДС элемента $E = 1,015 \text{ В}$ и температурный коэффициент ЭДС равен $-4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$.

$$\text{Отв. } \Delta_r H = -217 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

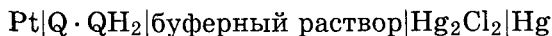
9. В гальваническом элементе при температуре 298 К обратимо протекает реакция



Рассчитайте изменение энтропии реакции, если стандартная ЭДС элемента $E^\circ = 0,6753$ В, а стандартные энтальпии образования CdCl_2 и AgCl равны $-389,7$ и $-126,9$ кДж · моль⁻¹ соответственно.

Отв. $\Delta_r S = -18,75$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

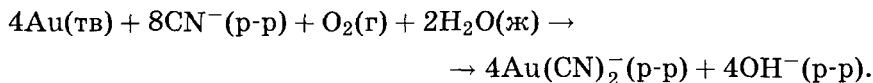
10. ЭДС гальванического элемента



равна 4,2 мВ при 25°C. Когда исходный буфер заменили на другой, изменилась полярность элемента и значение ЭДС: $E = -21,75$ мВ. Рассчитайте pH обоих буферных растворов.

Отв. $\text{pH}_1 = 7,37$, $\text{pH}_2 = 6,93$.

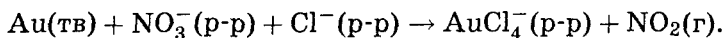
11 (МХО, 2005, Тайвань). Золотая столица Азии. Город Чиуфен на северо-востоке Тайваня называют Золотой столицей Азии: в древности там находилось крупнейшее месторождение золота. Извлечение золота из руды основано на его взаимодействии с растворами цианидов в присутствии воздуха:



1. Изобразите структурную формулу иона $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ с указанием пространственного расположения всех атомов.

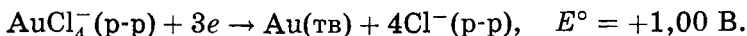
2. Какая масса (в граммах) KCN необходима для полного извлечения 20 г золота из руды?

Растворение золота в царской водке описывается следующей упрощенной схемой:



3. Запишите уравнения полуреакций окисления и восстановления для этого процесса и составьте полное уравнение реакции. Какое вещество в этой реакции является окислителем, а какое — восстановителем?

Даны стандартные окислительно-восстановительные потенциалы:



Из этих двух окислительно-восстановительных пар можно составить гальванический элемент.

4. Рассчитайте константу равновесия K для образования иона AuCl_4^- при 25°C :

$$K = \frac{[\text{AuCl}_4^-][\text{Au}^{3+}]}{[\text{Cl}^-]}.$$

5. HCl является источником ионов Cl^- . В чем заключается роль Cl^- в приведенной выше реакции?

Ответ. 4. $K = 2,35 \cdot 10^{25}$.

12 (МХО, 1985, Чехословакия). ЭДС гальванического элемента



измерена при нескольких температурах. Результаты приведены в таблице.

$t, ^\circ\text{C}$	10	20	30
$E, \text{В}$	1,5784	1,5975	1,5566

1. Напишите суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе.

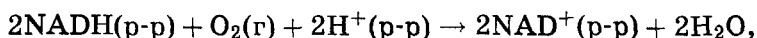
2. Рассчитайте ЭДС при температуре 298 К .

3. Определите $\Delta_r G_{298}$ и $\Delta_r H_{298}$ для суммарной реакции.

Ответы. 2. $1,562 \text{ В}$.

3. $\Delta_r G_{298} = -301 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_r H_{298} = -364 \text{ кДж/моль}$.

13. Рассчитайте константу равновесия реакции



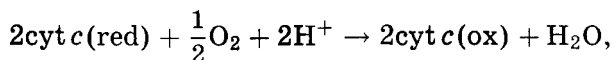
если при 25°C и $\text{pH} = 7$ стандартные электродные потенциалы полуэлементов равны

$$E^\circ(\text{NADH}, \text{NAD}^+, \text{H}^+) = -0,32 \text{ В},$$

$$E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}) = +0,82 \text{ В}.$$

Ответ. $K = 3,6 \cdot 10^{38}$.

14. Ферментативная цепь дыхания заканчивается цитохромоксидазой, переносящей электроны на активированный кислород. Суммарная реакция может быть представлена в виде



$$E^\circ (25^\circ\text{C}, \text{pH} = 7) = +0,562 \text{ В.}$$

Рассчитайте стандартную биохимическую энергию Гиббса этой реакции. В каком направлении пойдет реакция при изменении кислотности раствора до:

а) pH = 4, б) pH = 9?

Ответы. $\Delta_r G^{\circ'}$ = -108,4 кДж · моль⁻¹;

а), б) — направление процесса не изменится.

15 (МХО, 2006, Корея). Электрохимический метод определения числа Авогадро. Рекомендованное в 2002 г. CODATA (Committee on Data for Science and Technology) значение числа Авогадро составляет $6,0221415(10) \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, в круглых скобках дана погрешность определения последних двух цифр.

Число Авогадро можно определить электрохимически. Число электронов, прошедших через электрохимическую ячейку, определяют, измерив силу тока и время:

$$Q = I \cdot t.$$

Суть эксперимента состоит в электролизе 0,5 М H₂SO₄ на медных электродах. В процессе электролиза медь анода переходит в раствор в виде ионов, а на катоде происходит выделение водорода. В эксперименте были получены следующие результаты.

Уменьшение массы анода: 0,3554 г.

Сила тока: 0,601 А.

Время электролиза: 1 802 с.

Заряд электрона равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

1. Напишите уравнения полуреакций, протекающих на катоде и аноде.

2. Рассчитайте полный заряд, прошедший через ячейку.

3. Рассчитайте число электронов, участвующих в электролизе.

4. Рассчитайте массу атома меди.

5. Рассчитайте число Авогадро. Молярная масса меди равна 63,546 г/моль.

О т в е т ы.

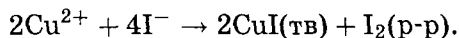
2. $Q = 1083$ Кл.

4. $m(\text{Cu}) = 1,051 \cdot 10^{-22}$ г.

3. $N(e) = 6,760 \cdot 10^{21}$.

5. $N_A = 6,046 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

16 (МХО, 2001, Индия). Один из важных аналитических методов определения Cu^{2+} — иодометрическое титрование. В этой реакции Cu^{2+} восстанавливают ионом I^- до Cu^+ , а выделяющийся I_2 титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Окислительно-восстановительная реакция имеет вид



Стандартные электродные потенциалы для соответствующих полуреакций равны

$$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+, \quad E^\circ = 0,153 \text{ В},$$

$$\text{I}_2 + 2e = 2\text{I}^-, \quad E^\circ = 0,535 \text{ В}.$$

Анализ электродных потенциалов показывает, что восстановление Cu^{2+} ионом I^- не может протекать самопроизвольно. Однако при иодометрическом титровании эта реакция идет. Разберемся, почему.

1. CuI плохо растворим в воде, $\text{ПР} = 1,1 \cdot 10^{-12}$. Рассчитайте эффективное значение потенциала E при равновесии $\text{CuI}(\text{тв}) = \text{Cu}^+ + \text{I}^-$.

2. Рассчитайте значение стандартной ЭДС для реакции восстановления Cu^{2+} ионом I^- . Какой вывод о самопроизвольности реакции можно сделать?

3. Рассчитайте константу равновесия для реакции из п. 2.

О т в е т ы.

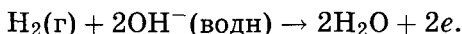
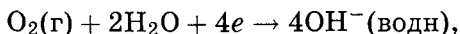
1. $E^\circ = -0,707$ В.

3. $K = 3,1 \cdot 10^5$.

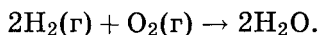
2. $E^\circ = 0,325$ В.

17 (МХО, 2002, Голландия). **Топливные элементы.** Топливный элемент — это источник тока, в который реагенты подаются непрерывно. В топливных элементах для производства электроэнергии используется реакция горения. Реагенты раздельно вступают в полуреакции на электродах, а электроны

передаются по внешней цепи. Электроды разделены жидким электролитом с ионной проводимостью или же расплавленным или твердым электролитом. Электродные полуреакции для водородно-кислородного топливного элемента с концентрированным раствором гидроксида калия в качестве электролита имеют вид



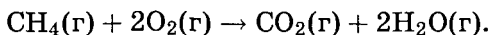
Суммарное уравнение реакции в топливном элементе:



К. п. д. реакции около 50–60 %, а ее продуктом является вода!

1. Какая из реакций происходит на катоде?
2. Какая из реакций происходит на аноде?
3. Приведите электродные реакции для случая, когда электролитом является фосфорная кислота.
4. Стандартный электродный потенциал для $\text{O}_2(\text{г})$ при 25°C равен +1,23 В. Рассчитайте ΔG° для реакции в топливном элементе в кислой среде.

Производство энергии путем сжигания различного топлива — чрезвычайно неэффективный процесс. Современные электростанции способны использовать только лишь 35–40 % энергии, теоретически запасенной в природном газе. Однако в высокотемпературных керамических топливных элементах с твердыми оксидными электролитами с ионной проводимостью природный газ может быть использован с высокой степенью превращения (75 %). Суммарная реакция в топливном элементе:



5. Приведите уравнения реакций, происходящих на аноде и катоде.

В другом высокотемпературном топливном элементе в качестве электролита с ионной проводимостью используется расплавленный карбонат. Топливом служит водород, а кислород смешан с CO_2 .

6. Приведите уравнения полуреакций на аноде и катоде, а также суммарное уравнение реакции для такого топливного элемента.

Ответ. 4. $\Delta_r G^\circ = 474,8$ кДж.

18 (МХО, 2002, Голландия). Аккумуляторы для транспорта. В настоящее время в качестве источников энергии для транспорта все шире используют свинцово-кислотные аккумуляторы. При правильной перезарядке свинцово-кислотный аккумулятор способен генерировать до 45 ватт-часов электроэнергии на 1 кг веса. В разработке электромобилей наиболее многообещающим решением на длительную перспективу являются перезаряжаемые легкие литий-ионные аккумуляторы. Они в 3 раза легче свинцово-кислотных аккумуляторов. В литиевых аккумуляторах отрицательным электродом является литий. В качестве материала положительного электрода используют кристаллы типа шпинели LiMn_2O_4 .

Схему гальванического элемента в свинцовом аккумуляторе записывают следующим образом:

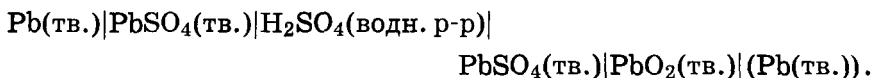


Схема гальванического элемента в литиевом аккумуляторе имеет вид



При разрядке образуется продукт внедрения состава $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Зарядка аккумулятора ведет к образованию продуктов Li(тв.) и LiMn_2O_4 .

1. Запишите уравнения полуреакций, происходящих на электродах свинцово-кислотного аккумулятора при разрядке.

2. Запишите уравнения полуреакций, происходящих на электродах литиевого аккумулятора при разрядке.

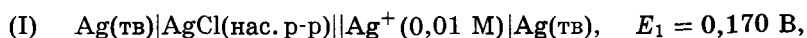
Типичный семейный автомобиль имеет массу 1 000 кг. На каждые 50 км ему требуется 5 кВт · ч энергии, на что расходуется 5,0 л (3,78 кг) бензина. В бак массой 10 кг заправляют 50 л бензина, а расход топлива составляет 1 л на 10 км пути.

3. Насколько тяжелее станет такой автомобиль, если бензиновый бак заменить а) свинцово-кислотным и б) литиевым ак-

кумуляторами, вырабатывающими такое же количество энергии? Производительность двигателя от типа источника энергии не зависит.

Ответы. 3. а) На 1 063 кг; б) на 322 кг.

19 (МХО, 2004, Германия). Свойства нанометровых кластеров металлов отличаются от свойств обычных материалов. Для исследования электрохимических свойств нанокластеров серебра были построены следующие гальванические элементы:



а) $E_2 = 0,430 \text{ В}$ для нанокластеров Ag_{10} ,

б) $E_3 = 1,030 \text{ В}$ для нанокластеров Ag_5 .

1. Рассчитайте произведение растворимости AgCl .

Нанокластеры Ag_5 и Ag_{10} состоят из обычных атомов серебра, тем не менее их стандартные электродные потенциалы отличаются от потенциала металлического серебра.

2. Рассчитайте стандартные электродные потенциалы нанокластеров Ag_5 и Ag_{10} . Объясните, почему стандартный потенциал нанокластеров зависит от размера частиц.

3. Рассчитайте, что произойдет, если добавить:

а) кластеры Ag_{10} и, в другом эксперименте, Ag_5 в водный раствор с $\text{pH} = 13$;

б) кластеры Ag_{10} и, в другом эксперименте, Ag_5 в водный раствор с $\text{pH} = 5$;

в) оба кластера вместе в водный раствор с $\text{pH} = 7$, содержащий $0,001 \text{ M Cu}^{2+}$ и $1 \cdot 10^{-10} \text{ M Ag}^+$.

Объясните качественно, что произойдет в случае, если реакция возможна.

Необходимые данные:

$$E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,800 \text{ В},$$

$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,345 \text{ В},$$

$$T = 298,15 \text{ К}.$$

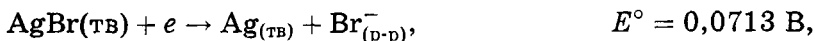
Ответы.

1. $\text{IP}(\text{AgCl}) = 1,79 \cdot 10^{-10}$.

2. $E^\circ(\text{Ag}_5/\text{Ag}^+) = -0,400 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Ag}_{10}/\text{Ag}^+) = 0,200 \text{ В}$.

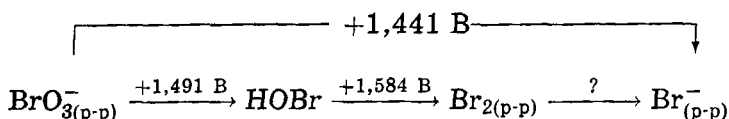
Потенциал увеличивается с размером частиц серебра.

20 (МХО, 2006, Корея). Окислительно-восстановительные реакции можно использовать для измерения констант равновесия. Имеются справочные данные:

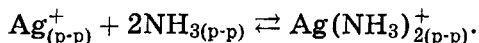


$$\Delta_f G^\circ (\text{NH}_{3(p-p)}) = -26,50 \text{ кДж/моль},$$

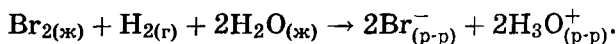
$$\Delta_f G^\circ (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+_{(p-p)}) = -17,12 \text{ кДж/моль},$$



1. Рассчитайте $\Delta_f G^\circ (\text{Ag}_{(p-p)}^+)$.
2. Рассчитайте константу равновесия следующей реакции при 25°C:



3. Рассчитайте значение ПР для AgBr при 25°C.
4. Рассчитайте растворимость AgBr в 0,100 М водном растворе NH₃ при 25°C.
5. В гальваническом элементе со стандартным водородным электродом в качестве анода протекает реакция



К раствору были добавлены ионы серебра для осаждения AgBr, в результате концентрация [Ag⁺] достигла 0,0600 М. Напряжение на ячейке составило 1,721 В. Рассчитайте E° гальванического элемента.

6. Оцените растворимость Br₂ в воде при 25°C.

О т в е т ы.

1. $\Delta_f G^\circ (\text{Ag}_{(p-p)}^+) = 77,15 \text{ кДж/моль}$.
2. $K = 1,7 \cdot 10^7$.
3. $\text{ПР}(\text{AgBr}) = 4,9 \cdot 10^{-13}$.
4. $C(\text{AgBr}) = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.
5. $E^\circ = 1,065 \text{ В}$.
6. $C(\text{Br}_2) = 0,077 \text{ М}$.

§ 7. Термодинамические свойства растворов

При смешивании двух или более веществ может получиться однородная или неоднородная смесь. В первом случае образуется *раствор*, во втором — *гетерогенная система*. Таким образом, существует два отличительных признака раствора:

1) это однородная (гомогенная) система; 2) он содержит не менее двух веществ. Как правило, вещество, которого в растворе больше, принято считать растворителем, остальные компоненты называют растворенными веществами. В зависимости от агрегатного состояния растворителя растворы бывают жидкие, твердые и газообразные. Наиболее часто встречаются жидкие растворы.

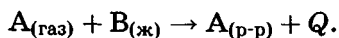
Способность веществ образовывать растворы изменяется в очень широких пределах и зависит от их агрегатного состояния и строения.

1. Газы неограниченно смешиваются друг с другом. Растворимость газов в жидкостях и твердых телах бывает разная: например, водород плохо растворим в воде (0,02 объема на один объем воды при нормальных условиях), но очень хорошо растворим в твердом палладии (850 объемов на один объем металла); напротив, аммиак очень хорошо растворим в воде (1 000 объемов на один объем воды при нормальных условиях), но плохо растворим в тяжелых металлах.

2. Жидкости также могут неограниченно смешиваться друг с другом. Примеры: вода и уксусная кислота, бензол и толуол, ацетон и вода. Жидкости разной природы, например бензол и вода, обычно плохо растворимы друг в друге.

3. Твердые вещества всегда ограничено растворимы в жидкостях, хотя бывают очень хорошо растворимые вещества. Так, растворимость неорганических солей в воде меняется от 10^{-15} г (сульфиды тяжелых металлов) до сотен граммов (AgNO_3) на 100 г воды.

Растворимость вещества в конкретном растворителе зависит от температуры и давления. Растворимость газов в жидкостях всегда увеличивается с ростом давления и почти всегда уменьшается с ростом температуры. Это можно объяснить с помощью принципа Ле Шателье, если растворение газа в жидкости описать уравнением



Теплота растворения обычно больше 0, поэтому при нагревании равновесие смещается влево и растворимость газа уменьшается. Реакция растворения идет с уменьшением объема, по-

этому при увеличении давления равновесие смещается вправо и растворимость газа увеличивается.

Растворимость почти всех твердых и жидких веществ в жидких растворителях увеличивается с повышением температуры и почти не зависит от давления.

Раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называют *насыщенным*. Насыщенный раствор содержит максимально возможное при данных условиях количество растворенного вещества, поэтому в нем это вещество больше раствориться не может. Раствор, в котором можно растворить добавочное количество вещества, называют *ненасыщенным*. Существуют также пересыщенные растворы, которые представляют собой очень неустойчивые системы, способные самопроизвольно выделять избыток растворенного вещества и превращаться в насыщенный раствор.

Состав растворов обычно выражают в массовых процентах, в молях растворенного вещества на литр раствора (молярность) или на килограмм растворителя (моляльность), а также в мольных долях. Формулы для расчета различных концентраций приведены в таблице.

Массовая доля w_i (g_i — масса i -го вещества)	$w_i = \frac{g_i}{\sum g_i}$
Мольная доля x_i (n_i — количество i -го вещества в молях)	$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$
Моляльность m_i — количество i -го компонента (в молях) в 1 000 г растворителя	$m_i = \frac{1\,000n_i}{g_1}$
Молярность c_i — количество i -го компонента (в молях) в 1 л раствора	$c_i = \frac{n_i}{V}$

Для пересчета концентраций можно воспользоваться следующими соотношениями (индекс 1 относится к растворителю, 2 — к растворенному веществу):

$$\text{молярность} \rightarrow \text{моляльность: } m = \frac{1\,000c}{1\,000\rho - cM_2};$$

$$\text{моляльность} \rightarrow \text{мольная доля: } x_i = \frac{m_i}{m_i + 1\,000/M_1},$$

где ρ — плотность раствора, M_i — молярная масса i -го компонента раствора.

Все величины, выражающие состав раствора, не зависят от общей массы раствора, т. е. они являются относительными, а не абсолютными. Концентрации и доли определяются только отношением числа молекул растворителя к числу молекул растворенного вещества, но не их абсолютным количеством.

При образовании раствора из чистых веществ сохраняется общая масса, но происходит изменение объема, которое особенно велико для газообразных веществ. Например, если в 1 л воды растворить при нормальных условиях 300 л хлороводорода, то получится раствор объемом 1,28 л, т. е. общий объем уменьшится в

$$\frac{300 + 1}{1,28} = 235 \text{ раз.}$$

При образовании раствора из жидких веществ изменение объема не так заметно: при смешивании 500 мл воды и 500 мл этилового спирта образуется раствор общим объемом 985 мл, при этом уменьшение объема составляет всего 1,5 %.

Удобной моделью для изучения свойств растворов является *идеальный раствор*. Под идеальным обычно понимают раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется *закон Рауля*: давление пара растворителя p_1 над раствором пропорционально мольной доле растворителя x_1 в растворе:

$$p_i = p_i^s x_i,$$

где p_i — давление насыщенного пара компонента над раствором, p_i^s — давление насыщенного пара над чистым компонентом (символ «s» означает «насыщенный» — «saturated»), x_i — мольная доля i -го компонента в растворе. Для бинарного раствора закон Рауля можно представить в следующем виде:

$$\frac{p_1^s - p_1}{p_1^s} = 1 - x_1 = x_2,$$

т. е. относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле x_2 растворенного вещества.

Общее давление пара над раствором равно сумме *парциальных давлений* p_1 и p_2 :

$$p = p_1 + p_2 = p_1^s x_1 + p_2^s x_2 = p_2^s + (p_1^s - p_2^s) x_1,$$

т. е. давление пара линейно зависит от состава раствора.

В *реальных предельно разбавленных* растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества — закон Генри: давление газа над раствором прямо пропорционально его мольной доле в растворе:

$$p_2 = K_{\Gamma} x_2,$$

где K_{Γ} — константа Генри. В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля ($K_{\Gamma} = p_2^s$). В реальных растворах могут наблюдаться различные отклонения от закона Рауля.

При образовании идеального раствора тепловой эффект равен 0, а объем раствора равен сумме объемов чистых веществ:

$$\Delta_f H = 0, \quad \Delta_f V = 0.$$

Это означает, что идеальный раствор может образоваться только из веществ одинаковой плотности.

Энтропия образования идеального раствора всегда положительна:

$$\Delta_f S = -R[(1-x) \cdot \ln(1-x) + x \cdot \ln x]$$

(x — мольная доля растворенного вещества), а энергия Гиббса отрицательна:

$$\Delta_f G = RT[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x].$$

Большинство газовых растворов ведут себя идеально при небольших давлениях (до нескольких атмосфер). Жидкие и твердые растворы почти идеальны, если компоненты схожи по химической природе и имеют близкие молекулярные размеры, например в смесях оптически активных изомеров или компонентов, различающихся только по изотопному составу, как H_2O и D_2O .

Свойства идеальных или очень разбавленных растворов, зависящие только от количества растворенного вещества, назы-

вают *коллигативными*. К ним относятся понижение давления пара растворителя над раствором (закон Рауля), повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, а также осмотическое давление.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем описываются формулами

$$\Delta T_{\text{пл}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2 x_2}{\Delta H_{\text{пл}}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2 M_1 m_2}{\Delta H_{\text{пл}}} = K_{\text{К}} \cdot m_2,$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 x_2}{\Delta H_{\text{исп}}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_1 m_2}{\Delta H_{\text{исп}}} = K_{\text{Э}} \cdot m_2,$$

где m_2 — моляльность раствора, $K_{\text{К}}$ и $K_{\text{Э}}$ — криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные растворителя, x_2 — мольная доля растворенного вещества, $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ — энтальпии плавления и испарения растворителя, $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ — температуры плавления и кипения растворителя, M_1 — молярная масса растворителя.

Осмотическое давление π в разбавленных растворах можно рассчитать по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT,$$

где c — молярность раствора.

Пример 1. Рассчитайте состав раствора бензол — толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре 100°C , а также состав образующегося пара. Раствор считайте идеальным. Давления пара чистых бензола и толуола при 100°C равны 1 350 Торр и 556 Торр соответственно.

Решение. Мольную долю бензола в растворе находим по закону Рауля (нормальное давление — 760 Торр):

$$760 = 556 + (1\,350 - 556) \cdot x_1,$$

откуда получаем $x_1 = 0,257$. Мольная доля толуола в растворе $x_2 = 1 - x_1 = 0,743$.

Мольная доля бензола в паре равна

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{x_1 p_1^0}{p} = \frac{0,257 \cdot 1\,350}{760} = 0,456.$$

Мольная доля толуола в паре равна $y_2 = 1 - y_1 = 0,544$.

Ответ. В растворе 25,7% бензола, в газовой фазе — 45,6%.

Пример 2. Раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление $7,52 \cdot 10^{-3}$ атм при 25°C . Определите молярную массу гемоглобина.

Решение. Используем уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления:

$$M = \frac{mRT}{V\pi} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 0,08206 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 298,15 \text{ К}}{1 \text{ л} \cdot 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ атм}} = 65 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ. $M = 65 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Пример 3. Проба нелетучей жирной кислоты общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ массой 1,263 г растворена в 500 г CCl_4 . Температура кипения раствора составила $76,804^\circ\text{C}$. Определите, какая кислота была исследована, если $T_{\text{кип}} \text{CCl}_4 = 76,76^\circ\text{C}$, а моляльная эбулиоскопическая постоянная равна 4,88.

Решение. Применим уравнение для повышения температуры кипения раствора:

$$M_2 = \frac{K_{\text{э}} \cdot g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot g_1},$$

$$M_2 = \frac{4,8 \cdot 1,263 \cdot 1000}{(349,954 - 349,91) \cdot 500} = 280,1.$$

Индекс n находим, решая уравнение

$$12n + 2n - 3 + 45 = 280, \quad n = 17.$$

Была исследована линолевая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$.

Ответ. $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Дибромэтилен и дибромпропилен при смешении образуют почти идеальные растворы. При 80°C давление пара дибромэтилена равно 22,9 кПа, а дибромпропилена 16,9 кПа. Рассчитайте состав пара, находящегося в равновесии с раствором, молярная доля дибромэтилена в котором равна 0,75. Рассчитайте состав раствора, находящегося в равновесии с паром, молярная доля дибромэтилена в котором равна 0,50.

Ответ. $y(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2) = 0,803$. $x(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2) = 0,425$.

2. Этанол и метанол при смешении образуют почти идеальные растворы. При 20°C давление пара этанола равно 5,93 кПа, а метанола 11,83 кПа. Рассчитайте давление пара раствора, состоящего из 100 г этанола и 100 г метанола, а также состав (в мольных долях) пара над этим раствором при 20°C .

Ответ. $p = 9,41$ кПа, $y(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,741$.

3. Давления пара чистых бензола и толуола при 60°C равны 51,3 и 18,5 кПа. При каком давлении закипит при 60°C раствор, состоящий из 1 моль бензола и 2 моль толуола? Каков будет состав пара?

Ответ. $p = 29,4$ кПа, $y(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,581$.

4. Температура кипения смеси вода-нафталин (несмешивающиеся жидкости) при давлении 97,7 кПа равна $98,0^{\circ}\text{C}$. Давление пара воды при этой температуре равно 94,3 кПа. Рассчитайте массовую долю нафталина в дистилляте.

Ответ. 20,4 %.

5. Константа Генри для CO_2 в воде при 25°C равна $1,25 \cdot 10^6$ Торр. Рассчитайте растворимость (в единицах молярности) CO_2 в воде при 25°C , если парциальное давление CO_2 над водой равно 0,1 атм.

Ответ. $m(\text{CO}_2) = 3,4 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot кг $^{-1}$.

6. Константы Генри для кислорода и азота в воде при 25°C равны $4,40 \cdot 10^9$ Па и $8,68 \cdot 10^9$ Па соответственно. Рассчитайте состав (в %) воздуха, растворенного в воде при 25°C , если воздух над водой состоит из 80 % N_2 и 20 % O_2 по объему, а его давление равно 1 бар.

Ответ. 67 % N_2 и 33 % O_2 .

7. Константы Генри для кислорода и азота в воде при 0°C равны $2,54 \cdot 10^4$ бар и $5,45 \cdot 10^4$ бар соответственно. Рассчитайте понижение температуры замерзания воды, вызванное растворением воздуха, состоящего из 80 % N_2 и 20 % O_2 по объему при давлении 1,0 бар. Криоскопическая константа воды равна $1,86$ К \cdot кг \cdot моль $^{-1}$.

Ответ. $\Delta T = 2,3 \cdot 10^{-3}$ К.

8. В каком отношении а) по мольной доле, б) по массе следует смешать гексан и гептан, чтобы достичь наибольшего значения энтропии смешения?

Ответы. а) 1 : 1, б) 43 : 50.

9. Для газирования воды в домашних условиях используют сифон, в котором создается давление двуокиси углерода 5,0 атм. Оцените молярную концентрацию образующейся содовой воды.

Ответ. $C(\text{CO}_2) = 0,17 \text{ М}$.

10. 10 г полистирола растворено в 1 л бензола. Высота столбика раствора (плотностью $0,88 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) в осмометре при 25°C равна 11,6 см. Рассчитайте молярную массу полистирола.

Ответ. $M = 24,8 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

11. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу $69 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см^3 воды при 25°C в Па и в мм столбика раствора. Примите плотность раствора равной $1,0 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Ответ. $\pi = 719 \text{ Па}$ (73,4 мм).

12. При 30°C давление пара водного раствора сахарозы равно 31,207 Торр. Давление пара чистой воды при 30°C равно 31,824 Торр. Плотность раствора равна $0,99564 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Чему равно осмотическое давление этого раствора?

Ответ. $\pi = 26,9 \text{ атм}$.

13. Плазма человеческой крови замерзает при $-0,56^\circ\text{C}$. Каково ее осмотическое давление при 37°C , измеренное с помощью мембраны, проницаемой только для воды?

Ответ. $\pi = 7,7 \text{ атм}$.

14. Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола $64,7^\circ\text{C}$, теплота испарения $262,8 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$. Температура кипения хлороформа $61,5^\circ\text{C}$, теплота испарения $59,0 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$. Рассчитайте эбулиоскопические постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молярную массу с большей точностью?

Ответ. $K_{\text{э}} = 0,86$ для метанола, $K_{\text{э}} = 3,76$ для хлороформа.

15. Раствор, содержащий 0,217 г серы и 19,18 г CS_2 , кипит при 319,304 К. Температура кипения чистого CS_2 равна 319,2 К. Эбулиоскопическая постоянная для CS_2 равна $2,37 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Сколько атомов серы содержится в молекуле серы, растворенной в CS_2 ?

Ответ. 8.

16. Раствор, содержащий 0,81 г углеводорода $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ и 190 г бромистого этила, замерзает при $9,47^\circ\text{C}$. Температура замерзания бромистого этила $10,00^\circ\text{C}$, криоскопическая постоянная $12,5 \text{ K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте n .

Ответ. $n = 7$.

17. При растворении 1,4511 г дихлоруксусной кислоты в 56,87 г четыреххлористого углерода точка кипения повышается на 0,518 град. Температура кипения CCl_4 равна $76,75^\circ\text{C}$, теплота испарения $46,5 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$. Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?

Ответ. $M = 129 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $M_{\text{экср}} = 258 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

18. Некоторое количество вещества, растворенное в 100 г бензола, понижает точку его замерзания на $1,28^\circ\text{C}$. То же количество вещества, растворенное в 100 г воды, понижает точку ее замерзания на $1,395^\circ\text{C}$. Вещество имеет в бензоле нормальную молярную массу, а в воде полностью диссоциировано. На сколько ионов вещество диссоциирует в водном растворе? Криоскопические постоянные для бензола и воды равны 5,12 и $1,86 \text{ K} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ. 3.

19. Молярную массу гемоглобина определяли, растворяя его в воде и измеряя высоту столбика раствора в осмометре при 20°C . Плотность растворителя равна $999,8 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Рассчитайте молярную массу гемоглобина, если получены следующие результаты:

$c, \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	0,5	1	2	3,5
$h, \text{ см}$	0,270	0,690	2,030	5,160

Ответ. $M = 65 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

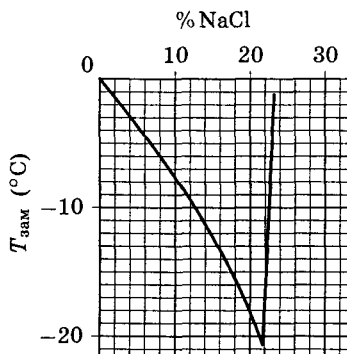
20 (МХО, 2003, Греция). Химикам часто приходится работать с температурами ниже температуры плавления воды (0°C) и значительно выше температуры сублимации CO_2 (-78°C). Для создания таких температур смешивают лед при температуре его плавления и NaCl . В зависимости от соотношения компонентов можно достичь температур вплоть до -20°C .

1. В термостате приготовили ледяную баню. Для этого при 0°C к 1 кг льда добавили 150 г NaCl . Укажите, правильными или неправильными являются следующие утверждения:

а) процесс смешивания компонентов является самопроизвольным;

б) изменение энтропии в процессе смешивания отрицательное.

2. На рисунке изображена зависимость температуры замерзания водного раствора NaCl от состава раствора (отложены массовые доли соли в процентах). При какой температуре замерзает раствор, приготовление которого описано выше?



3. Готовя ледяную баню, вместо NaCl использовали MgCl_2 такой же массы. Будет ли в этом случае температура замерзания раствора выше? Приведите расчет.

О т в е т ы. 1. Правильное утверждение — а).

2. $T_{\text{зам}} = -9^{\circ}\text{C}$.

3. Будет выше.

21 (МХО, 2006, Корея). Белки-антифризы. На Земле есть много мест, где температура опускается ниже 0°C . Как могут выжить организмы в условиях, при которых вода замерзает? В организмах насекомых, обитающих в холодных регионах, синтез веществ-криопротекторов начинается ранней осенью, а в начале весны эти соединения полностью исчезают. На рис. 3.8 представлены сезонные колебания содержания глицерина в организме насекомого.

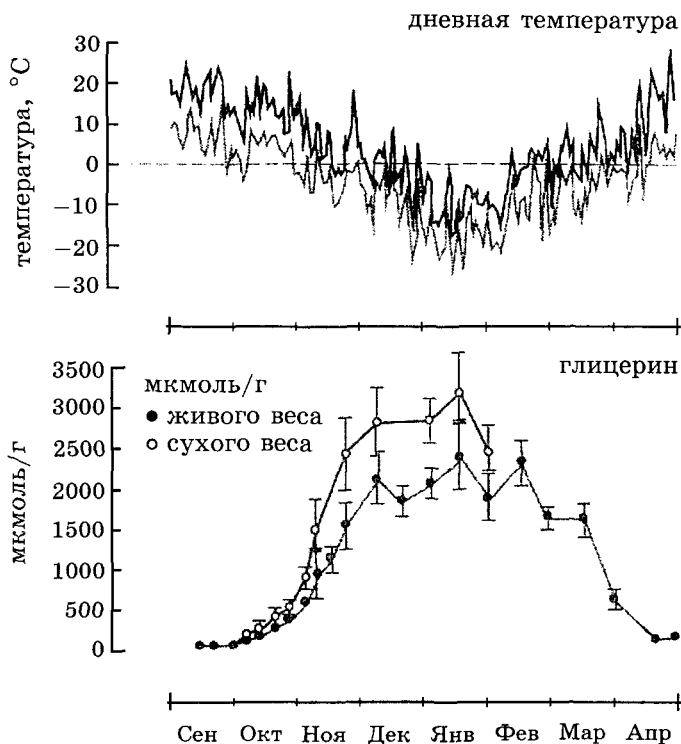


Рис. 3.8. Максимумы и минимумы дневной температуры и содержание глицерина в личинках ночной бабочки, обитающей на золотарнике. (К. В. Storey and J. M. Storey 1988 *Physiol. Rev.* 68:27)

1. Каково содержание глицерина (в массовых процентах) в насекомом, если ему удалось не замерзнуть при -20°C только благодаря наличию глицерина? Считайте, что раствор глицерина является идеальным. Каким будет осмотическое давление раствора при данной концентрации глицерина?

2. Каково действительное содержание глицерина в насекомом в январе? При какой температуре кристаллизуется раствор с такой концентрацией глицерина?

3. У некоторых животных, помимо глицерина, для предотвращения замерзания жидкости задействованы специальные «белки-антифризы». Механизм их действия заключается в ин-

Глава 4

Химическая кинетика

С помощью химической термодинамики можно определить направление любой химической реакции при произвольных условиях. Термодинамика, однако, ничего не может сказать о том, осуществима ли данная реакция практически и если да, то за какое время она закончится. Например, смесь газообразных водорода и кислорода термодинамически очень неустойчива и должна, согласно термодинамике, самопроизвольно превращаться в воду, однако без внешнего воздействия и в отсутствие катализатора водород с кислородом практически не будут реагировать даже в течение миллионов лет. Время в химию вводит *химическая кинетика*.

Химическая кинетика изучает скорости химических реакций. Она позволяет понять, от чего зависит скорость реакции и как ей можно управлять. Основные задачи химической кинетики:

1) измерение и расчет скоростей реакций и определение кинетических кривых, т. е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени (*прямая задача*);

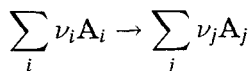
2) определение механизмов реакций по кинетическим кривым (*обратная задача*).

Основная измеряемая величина в химической кинетике — скорость химической реакции. В растворе или газовой фазе она определяется изменением числа молекул (или числа молей n) вещества в единицу времени в единице объема:

$$r = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

(r от англ. *rate* — скорость). Знак плюс используют, если скорость определяют по продукту, а минус — по исходному веществу. Если реакция протекает при постоянном объеме, то скорость выражают через молярную концентрацию $c = \frac{n}{V}$, которая имеет размерность моль \cdot л $^{-1}$. Если в реакции участвует

несколько веществ, то скорость можно выражать через концентрацию любого из них, так как концентрации остальных веществ связаны с ней стехиометрическими соотношениями. Так, для реакции



скорость в момент времени t определяют через производные концентраций по времени:

$$r = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_{A_i}}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dc_{A_j}}{dt}$$

при любых i и $j^*)$. Среднюю скорость за время Δt определяют через конечные разности:

$$\bar{r} = -\frac{1}{\nu_i} \frac{\Delta c_{A_i}}{\Delta t} = \frac{1}{\nu_j} \frac{\Delta c_{A_j}}{\Delta t}.$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, скорость можно определять также через парциальные давления веществ. Скорость реакции выражают в различных единицах: моль·л⁻¹·с⁻¹, моль·см⁻³·с⁻¹, Па·с⁻¹ и др.

§ 1. Закон действующих масс

Большинство химических реакций состоит из нескольких стадий, называемых *элементарными реакциями*. Под элементарной реакцией обычно понимают единичный акт образования или разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса. *Переходный, или активированный, комплекс* — конфигурация ядер, соответствующая переходу от реагентов к продуктам. Переходному комплексу отвечает область вблизи максимума на энергетической кривой химической реакции (рис. 4.1).

Число частиц, участвующих в элементарной реакции, называют *молекулярностью реакции*. Элементарные реакции бывают только трех типов — моно-, би- и тримолекулярные.

Сложная реакция состоит из нескольких элементарных реакций. Совокупность элементарных реакций называют *механизмом сложной реакции*. По уравнению химической реакции

*) Текущие концентрации веществ часто обозначают квадратными скобками.

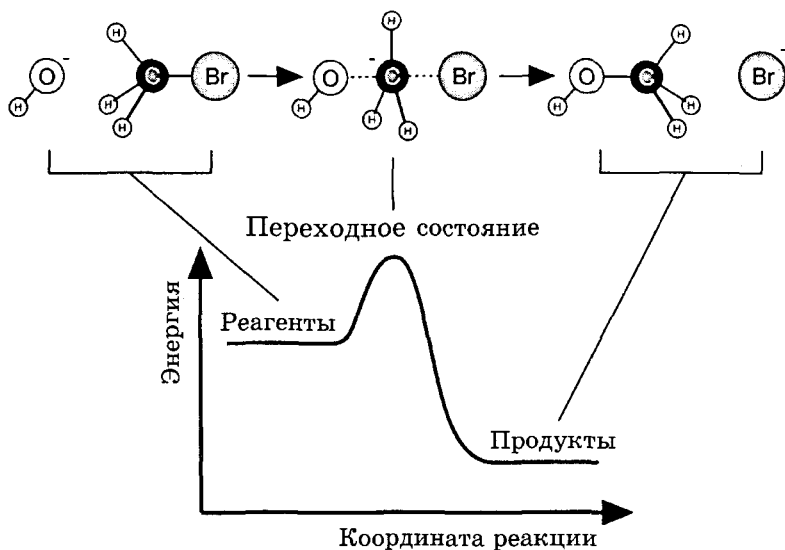
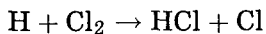
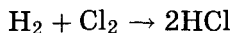


Рис. 4.1. Энергетическая кривая реакции щелочного гидролиза метилбромида

нельзя определить, является реакция элементарной или сложной. Например, реакция



элементарная, а реакция



сложная.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора. Зависимость скорости реакции от концентрации описывается основным постулатом химической кинетики — *законом действующих масс*:

скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведенным в некоторые степени:

$$r = k \cdot c_{A_1}^{x_1} \cdot \dots \cdot c_{A_n}^{x_n},$$

где k — константа скорости, зависящая только от температуры; x, y — некоторые числа, которые называют *порядком реакции по веществам А и В* соответственно. Для элементарных реакций константа скорости зависит только от температуры, а порядок по веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом. Для сложных реакций экспериментально измеряемая константа скорости является комбинацией констант скорости отдельных стадий и, кроме того, может зависеть не только от температуры, но и от концентрации. Порядок сложной реакции по веществу может не совпадать с коэффициентом при данном веществе в уравнении реакции. Он может быть положительным или отрицательным, целым или дробным. Сумму показателей степеней $x + y$ называют *общим порядком реакции*. Размерность константы скорости зависит от общего порядка реакции.

Применим закон действующих масс к реакциям целого порядка.

Реакции нулевого порядка. Скорость этих реакций не зависит от концентрации:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k,$$

$$[A] = [A]_0 - kt,$$

где $[A]$ — концентрация исходного вещества. Большинство известных реакций нулевого порядка представляют собой гетерогенные процессы, например разложение на платиновой проволоке оксида азота (I) ($2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$) или аммиака ($2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$).

Реакции первого порядка. В реакциях типа $A \rightarrow B$ скорость прямо пропорциональна концентрации:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A].$$

Решение этого уравнения называют экспоненциальной функцией:

$$[A] = [A]_0 \exp\{-kt\}.$$

Время, за которое распадается половина вещества А, называют *периодом полураспада* $\tau_{1/2}$. Он определяется уравнением

$[A] = \frac{[A]_0}{2}$ и равен

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

Среднее время жизни реагента в реакциях первого порядка равно обратной константе скорости:

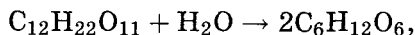
$$\langle t \rangle = \frac{1}{k}.$$

Известно довольно много реакций первого порядка:

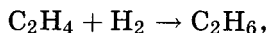
- разложение оксида азота (V) в газовой фазе



- инверсия тростникового сахара



- мутаротация глюкозы ($\alpha \rightleftharpoons \beta$),
- гидрирование этилена на никелевом катализаторе



- радиоактивный распад^{*)}.

Пример 1. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{14}C — 5 730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание ^{14}C в котором составляет 72 % от нормального. Каков возраст дерева?

Решение. Радиоактивный распад — реакция первого порядка. Константа скорости равна

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

Время жизни дерева находим из решения кинетического уравнения с учетом того, что $[A] = 0,72 \cdot [A]_0$:

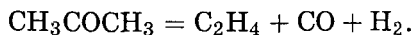
$$0,72[A]_0 = [A]_0 \exp\{-kt\},$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{0,72} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{1}{0,72} = \frac{5\,730 \cdot \ln \frac{1}{0,72}}{\ln 2} = 2\,720 \text{ лет.}$$

Ответ. 2 720 лет.

^{*)} Формально радиоактивный распад не считается химической реакцией, это ядерная реакция.

Пример 2 (ВХО, обл. этап, 2001). В замкнутый сосуд ввели 100 г ацетона и нагрели до 510°C . При этой температуре ацетон распадается по реакции первого порядка:



За 12,5 мин поглотилось 83,6 кДж теплоты.

1. Определите тепловой эффект реакции разложения ацетона.
2. Рассчитайте период полураспада ацетона и константу скорости.
3. Сколько теплоты поглотится за 50 мин?

Теплоты образования веществ при температуре реакции:

Вещество	$Q_{\text{обр}}$, кДж/моль
CH_3COCH_3	223,7
C_2H_4	-52,3
CO	110,5

Решение. 1. Применим следствие из закона Гесса:

$$\begin{aligned} Q_{\text{р-ции}} &= Q_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_4) + Q_{\text{обр}}(\text{CO}) - Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = \\ &= (-52,3) + 110,5 - 223,7 = -165,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Реакция эндотермическая.

2. За 12,5 мин разложится

$$\frac{83,6}{165,5} = 0,505 \text{ моль, или } 0,505 \cdot 58 = 29,3 \text{ г,}$$

т. е. 29,3 % от исходного количества.

Переходя от константы скорости к периоду полураспада $\tau_{1/2}$, кинетику реакций первого порядка можно описать уравнением

$$m(t) = m(0) \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{\tau_{1/2}}}.$$

В этой формуле

$$\begin{aligned} m(0) &= 100 \text{ г,} \\ m(t) &= 100 - 29,3 = 70,7 \text{ г,} \\ t &= 12,5 \text{ мин.} \end{aligned}$$

Легко убедиться, что

$$0,707 = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad \text{поэтому} \quad \tau_{1/2} = 12,5 \cdot 2 = 25 \text{ мин.}$$

Константа скорости равна

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{25} = 2,77 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}.$$

3. 50 мин — это два периода полураспада. За это время разложится $\frac{3}{4}$ от исходного количества, т. е. 75 г. Количество поглощенной теплоты равно

$$Q = \left(\frac{75}{58}\right) \cdot 165,5 = 214,0 \text{ кДж.}$$

Ответы. 1. $-165,5$ кДж/моль.

2. 25 мин, $2,77 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

3. 214,0 кДж.

Реакции второго порядка. В реакциях типа $A + B \rightarrow D + \dots$ скорость прямо пропорциональна произведению концентраций:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B].$$

Это уравнение имеет простое решение, если начальные концентрации веществ одинаковы, $[A]_0 = [B]_0$:

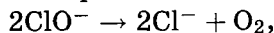
$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt.$$

Период полураспада веществ А и В одинаков и равен

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}.$$

К реакциям данного типа относятся

- разложение иодоводорода в газовой фазе $2HI \rightarrow H_2 + I_2$,
- разложение оксида азота $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$,
- разложение гипохлорит-иона в растворе:



• димеризация циклопентадиена как в жидкой, так и в газовой фазе.

Для реакции n -го порядка $nA \rightarrow D + \dots$ решение кинетического уравнения имеет вид

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)kt,$$

а период полураспада обратно пропорционален $(n - 1)$ -й степени начальной концентрации:

$$\tau_{1/2} \sim \frac{1}{k[A]_0^{n-1}}.$$

Порядок реакции определяют, измерив скорость реакции при различных концентрациях веществ. Записав уравнение закона действующих масс в виде $r = k[A]^n$, после логарифмирования получим

$$\ln r = \ln k + n \ln [A].$$

Используя это уравнение при двух концентрациях, находим порядок реакции:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{\ln\left(\frac{[A]_2}{[A]_1}\right)}.$$

От порядка реакции зависит также период полураспада. При увеличении начальной концентрации в x раз период полураспада уменьшается в x^{n-1} раз.

Пример 3. В некоторой реакции целого порядка $nA \rightarrow B$ концентрация исходного вещества $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ была достигнута за 4 мин при начальной концентрации $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и за 5 мин при начальной концентрации $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Установите порядок реакции.

Решение. Из первого опыта следует, что период полураспада вещества при начальной концентрации $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ равен 4 мин. Во втором опыте при начальной концентрации $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ период полураспада равен 1 мин (от $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ — за 5 мин, из них от $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ — за 4 мин, следовательно, на превращение от $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ потребовалась 1 мин).

Таким образом, при увеличении начальной концентрации в 2 раза период полураспада уменьшился в $4 = 2^{n-1}$ раза, следовательно, порядок реакции $n = 3$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите общий порядок сложной реакции, если константа скорости имеет размерность $\text{л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Ответ. $\frac{3}{2}$.

2. Константа скорости газовой реакции 2-го порядка при 25°C равна $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равна эта константа, если кинетическое уравнение выражено через давление в барах?

Ответ. $k = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ бар}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

3. В реакции разложения озона исходное давление озона — 100 Торр. Через 10 мин после начала реакции давление стало равно 112 Торр. Температура реакционной смеси постоянна и равна -50°C . Рассчитайте среднюю скорость разложения озона за этот промежуток времени в Па/мин и моль/(л · мин).

Ответ. $r = 320 \text{ Па/мин} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л} \cdot \text{мин)}$.

4. Для газофазной реакции n -го порядка $nA \rightarrow B$ выразите скорость образования вещества B через суммарное давление.

Ответ. $r_B = k \left(\frac{np - p_0}{n - 1} \right)^n$.

5. Реакция разложения $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ имеет второй порядок с константой скорости $k = 5,95 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите скорость реакции при давлении иодоводорода 1 бар и температуре 600 К.

Ответ. $r = 2,39 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

6. Скорость реакции между бутеном-2 и бромоводородом равна $4,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 100°C , давлении бромоводорода 0,25 бар и давлении бутена 0,15 бар. Рассчитайте константу скорости при этой температуре.

Ответ. $k = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

7. Реакция образования фосгена COCl_2 из CO и Cl_2 описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}}{k' + k''[\text{Cl}_2]}.$$

Определите общий порядок реакции при:

а) высоких, б) низких концентрациях хлора.

Ответы. а) $\frac{3}{2}$; б) $\frac{5}{2}$.

8. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow 2D$ начальные концентрации веществ A и B равны 0,5 и 2,5 моль · л⁻¹. Во сколько раз скорость реакции при $[A] = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ меньше начальной скорости?

Ответ. В 6,0 раз.

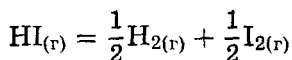
9. Сосуд при 500°C заполнен пентадиеном до давления 101 кПа. Рассчитайте отношение скорости димеризации пентадиена $2\text{C}_5\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{16}$ в начальный момент времени к скорости обратной реакции при достижении равновесия, если константы скорости этих процессов равны $5,36 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $3,17 \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Ответ. $r_0/r_{\text{равн}} = 1,10$.

10. Скорость газофазной реакции описывается уравнением $r = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]$. При каком соотношении между концентрациями А и В начальная скорость реакции будет максимальна при фиксированном суммарном давлении?

Ответ. $[\text{A}] : [\text{B}] = 2 : 1$.

11. Разложение иодоводорода



на золотой поверхности — реакция нулевого порядка. За 1,00 с концентрация иодоводорода уменьшилась с 0,335 М до 0,285 М. Рассчитайте константу скорости и период полураспада при начальной концентрации иодоводорода 0,400 М.

Ответ. $k = 0,050 \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$; $\tau_{1/2} = 4,0 \text{ с}$.

12. Пользуясь решением кинетического уравнения, докажите, что для реакций первого порядка время τ_x , за которое степень превращения исходного вещества достигает значения x , не зависит от начальной концентрации.

13. В реакции первого порядка время полураспада вещества А равно 10 годам. В реакционный сосуд ввели некоторое количество вещества. Измерения его концентрации показали, что за время от 30 до 35 мин после начала опыта распалось $2,0 \cdot 10^{10}$ частиц. Сколько частиц было в сосуде в начале опыта?

Ответ. $N_0 = 3,0 \cdot 10^{16}$.

14. В реакции $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ при равных начальных концентрациях А и В через 1 час прореагировало 75 % вещества А. Сколько процентов вещества А останется через 2 часа, если реакция имеет:

- а) первый порядок по А и нулевой порядок по В;
 - б) первый порядок по А и первый порядок по В;
 - в) нулевой порядок по А и нулевой порядок по В?
- Ответы. а) 0; б) 25 %; в) 33,3 %; г) 37,8 %.

15. Константа скорости реакции первого порядка



при 25°C равна $3,38 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Чему равен период полураспада N_2O_5 ? Рассчитайте давление в системе через 60 мин, если начальное давление было равно 500 Торр. Через какое время давление будет в 1,5 раза больше первоначального?

Ответ. $\tau_{1/2} = 5,70 \text{ ч}$; $p = 586 \text{ Торр}$; $t = 3,33 \text{ ч}$.

16. Газовая реакция $2\text{A} \rightarrow \text{B}$ имеет второй порядок по А и протекает при постоянных объеме и температуре с периодом полураспада 1 час. Если начальное давление вещества А равно 1 бар, то каковы парциальные давления веществ А и В и общее давление: а) через 3 часа, б) после окончания реакции?

Ответы. а) $p_A = 0,25 \text{ бар}$, $p_B = 0,375 \text{ бар}$, $p_{\text{общ}} = 0,625 \text{ бар}$;
б) $p_A = 0$, $p_B = 0,5 \text{ бар}$, $p_{\text{общ}} = 0,5 \text{ бар}$.

17. В системе при температуре 123°C протекает тримолекулярная реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Общее начальное давление стехиометрической смеси 26,7 кПа. При этих условиях 90% NO прореагировало за 10 мин. Вычислите константу скорости разложения NO (в $\text{Па}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) и определите, каким должно быть общее давление стехиометрической смеси, чтобы реакция завершилась на 90% за 5 мин.

Ответ. $k = 5,21 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $p = 37,8 \text{ кПа}$.

Указание: $-\frac{dp_{\text{NO}}}{dt} = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} kp_{\text{NO}}^3$.

18. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 0,502 до 1,007 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ период полураспада уменьшился с 51 до 26 с. Определите порядок реакции.

Ответ. 2.

19. Реакция имеет целый порядок. Отношение времен превращения $\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}} = 2$. Определите порядок реакции.

Ответ. 2.

20. В некоторой реакции целого порядка $n\text{A} \rightarrow \text{B}$ концентрация исходного вещества 0,5 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ была достигнута за 2 мин при начальной концентрации 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ и за 3 мин при начальной концентрации 2 моль $\cdot \text{л}^{-1}$. Установите порядок реакции.

Ответ. 2.

21. Кинетика взаимодействия веществ А и В изучалась при двух начальных концентрациях вещества А. При начальной концентрации 2 моль/л и стехиометрическом соотношении реагентов время полупревращения вещества А составляет 104 с, а при большом избытке реагента В — 240 с. Для начальной концентрации вещества А 6 моль/л времена полупревращения равны 1 100 с и 80 с соответственно (избыток вещества В такой же, как и в первом случае).

1. Вычислите порядки реакции по реагентам.
2. Предложите схему реакции, согласующуюся с этими результатами.

3. Рассчитайте для этой схемы константу скорости.

4. Вычислите, какой брался избыток реагента В.

Ответы. 1. $n_A = 2$, $n_B = 1$.

2. $2A + B \rightarrow$ продукты.

3. $k = \frac{3}{2\tau_{1/2}[A]_0^2} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

4. $[B]_0 = 27,4 \text{ моль/л}$.

22 (МХО, 2001, Индия). Фосфид бора получают реакцией между трибромидом бора и трибромидом фосфора в атмосфере водорода при высокой температуре ($>750^\circ\text{C}$). В таблице показана зависимость скорости реакции r от концентраций реагентов:

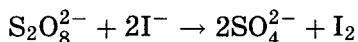
Температура, $^\circ\text{C}$	$[\text{BBr}_3]$, моль \cdot л $^{-1}$	$[\text{PBr}_3]$, моль \cdot л $^{-1}$	$[\text{H}_2]$, моль \cdot л $^{-1}$	r , моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$4,60 \cdot 10^{-8}$
800	$4,50 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$9,20 \cdot 10^{-8}$
800	$9,00 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$18,4 \cdot 10^{-8}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$	0,070	$1,15 \cdot 10^{-8}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	0,070	$2,30 \cdot 10^{-8}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,035	$4,60 \cdot 10^{-8}$
880	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$19,6 \cdot 10^{-8}$

Определите порядок реакции по каждому веществу и рассчитайте энергию активации реакции.

Ответы. $n_{\text{BBr}_3} = 1$, $n_{\text{PBr}_3} = 1$, $n_{\text{H}_2} = 0$; $E_A = 186 \text{ кДж/моль}$.

23 (МХО, 2004, Германия). Пероксодисульфат-ион — один из сильнейших известных окислителей, хотя реакции окисления с его участием протекают относительно медленно. Он может окислять все галогенид-ионы, кроме фторид-ионов, до галогенов.

В эксперименте измерена начальная скорость (r_0) образования иода по уравнению



при различных начальных концентрациях (c_0) реагентов при 25°C :

$c_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$, моль · л ⁻¹	$c_0(\text{I}^-)$, моль · л ⁻¹	r_0 , 10^{-8} моль · л ⁻¹ · с ⁻¹
0,0001	0,010	1,1
0,0002	0,010	2,2
0,0002	0,005	1,1

1. Нарисуйте структурную формулу пероксодисульфат-иона и определите степени окисления всех атомов.

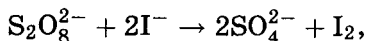
2. Напишите кинетическое уравнение для приведенной выше реакции. Определите общий порядок и порядки по веществам.

3. Рассчитайте константу скорости реакции.

4. Энергия активации данной реакции равна $42 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Какую температуру надо создать, чтобы увеличить константу скорости в 10 раз?

5. Иод быстро окисляет тиосульфат-ионы ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), восстанавливаясь при этом до иодид-ионов. Напишите схему этой реакции.

6. Напишите кинетическое уравнение для реакции



если раствор содержит избыток тиосульфат-ионов по сравнению с остальными ионами.

Ответы. 2. $n_{\text{общ}} = 2$, $n_{\text{S}_2\text{O}_8} = 1$, $n_{\text{I}} = 1$.

3. $k = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

4. $T = 345 \text{ К} = 72^\circ\text{C}$. 6. $r = kc(\text{I}^-)$.

§ 2. Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, так как при нагревании возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения — правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа заключается в том, что при нагревании на 10°C скорость большинства химических реакций увеличивается в $2 \div 4$ раза:

$$\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где γ — температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2 \div 4$). Это означает, что скорость реакции зависит от температуры следующим образом:

$$r(T) = \text{const} \cdot \gamma^{\frac{T}{10}}.$$

Правило Вант-Гоффа эмпирическое, оно было установлено опытным путем для реакций в растворах. Например, при увеличении температуры от 30 до 40°C скорость реакции между этиловым спиртом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и уксусным ангидридом $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в четыреххлористом углероде увеличивается в $2,0$ раза, а скорость гидролиза сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в присутствии кислоты — в $3,9$ раза. К большинству реакций в газовой фазе правило Вант-Гоффа неприменимо (см. пример 2).

Пример 1 (МГУ, 1999). При 300 K элементарная реакция $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ протекает в газовой фазе со скоростью r_0 . Давление в системе увеличили в 3 раза. Как необходимо изменить температуру реакционной смеси, чтобы скорость реакции осталась равной r_0 (температурный коэффициент реакции $\gamma = 2,5$)?

Решение. По закону действующих масс скорость элементарной реакции $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ пропорциональна произведению трех концентраций:

$$r = k \cdot c(\text{A})^2 \cdot c(\text{B}).$$

При увеличении давления в 3 раза каждая из концентраций также увеличится в 3 раза, а скорость реакции увеличится в $3^3 = 27$ раз. Для того чтобы вернуть скорость к прежнему значению, надо уменьшить температуру.

По правилу Вант-Гоффа

$$27 = 2,5^{\frac{\Delta T}{10}},$$

откуда получаем

$$\Delta T = 10 \cdot \frac{\lg(27)}{\lg(2,5)} = 36 \text{ К.}$$

О т в е т. Температуру надо уменьшить на 36 К.

Гораздо более точным является *уравнение Аррениуса**), описывающее температурную зависимость константы скорости^{**)}:

$$k(T) = A \exp \left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\},$$

где R — универсальная газовая постоянная. Это уравнение содержит два параметра, характеризующих химическую реакцию: A — предэкспоненциальный множитель (в англоязычной литературе его иногда называют частотным фактором (*frequency factor*)), который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A — *энергия активации*, которую можно охарактеризовать как некоторую пороговую энергию, характеризующую высоту энергетического барьера на пути реакции (рис. 3.1). Энергия активации также не зависит от температуры. Для большинства реакций в растворе энергия активации составляет 50–100 кДж · моль⁻¹, реакции между валентнонасыщенными молекулами в газовой фазе характеризуются энергиями активации 100–200 кДж · моль⁻¹.

Экспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса можно интерпретировать как долю молекул, энергия которых превышает E_A при температуре T :

$$\frac{N(E \geq E_A)}{N_{\text{общ}}} = \exp \left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\}.$$

*) Это уравнение первым вывел Я. Вант-Гофф, а С. Аррениус впоследствии объяснил физический смысл параметра E_A

***) $\exp \{x\} = e^x$.

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах. Для этого уравнение Аррениуса записывают в логарифмической форме

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

и применяют при двух разных температурах T_1 и T_2 , что дает равенство

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Реакции, у которых предэкспоненциальный множитель A зависит от температуры, характеризуют с помощью эффективной энергии активации, которую определяют через дифференциальную форму уравнения Аррениуса:

$$E_{\text{эфф}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}.$$

Если $A = \text{const}$, то эффективная энергия активации совпадает с обычной: $E_{\text{эфф}} = E_A$.

Пример 2. Пользуясь уравнением Аррениуса, оцените, при каких температурах и энергиях активации справедливо правило Вант-Гоффа.

Решение. Представим правило Вант-Гоффа как степенную зависимость константы скорости:

$$k(T) = \text{const} \cdot \gamma^{\frac{T}{10}}.$$

Сравним это выражение с уравнением Аррениуса:

$$\text{const} \cdot \gamma^{\frac{T}{10}} \approx A \exp \left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\}.$$

Возьмем натуральный логарифм обеих частей этого приближенного равенства:

$$\ln \text{const} + \frac{T}{10} \ln \gamma \approx \ln A - \frac{E_A}{RT}.$$

Продифференцировав полученное соотношение по температуре, найдем искомую связь между энергией активации и температурой:

$$E_A \approx \frac{RT^2}{10} \ln \gamma.$$

Если учесть, что γ принимает значения в интервале $2 < \gamma < 4$, а $R \ln 2 \approx 5$ Дж/(моль · К), то соответствующий диапазон изменения энергий активации равен

$$\frac{T^2}{2} < E_A < T^2,$$

где E_A выражено в Дж/моль. При комнатной температуре получаем

$$45 < E_A < 90 \text{ кДж/моль},$$

что соответствует реакциям в растворах.

Пример 3. Для реакции термического разложения N_2O_5 параметры уравнения Аррениуса равны: $E_A = 103,5$ кДж/моль $^{-1}$, $A = 4,6 \cdot 10^{13}$ с $^{-1}$. Рассчитайте:

а) период полураспада реагента при -10°C ;

б) время, необходимое для завершения реакции на 90 % при 50°C .

Решение. Рассчитаем константы скорости:

$$k_{263} = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot \exp \left\{ -\frac{103\,500}{8,314 \cdot 263} \right\} = 1,28 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1},$$

$$k_{323} = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot \exp \left\{ -\frac{103\,500}{8,314 \cdot 323} \right\} = 8,40 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Период полураспада при температуре -10°C равен

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{1,28 \cdot 10^{-7}} = 5,42 \cdot 10^6 \text{ с} = 62,7 \text{ сут.}$$

Время 90 %-го завершения реакции при температуре 50°C находится из условия

$$e^{-kt} = 0,1,$$

откуда следует, что

$$t = -\frac{\ln 0,1}{8,40 \cdot 10^{-4}} = 2\,740 \text{ с} = 45,7 \text{ мин.}$$

Ответы. а) 62,7 сут; б) 45,7 мин.

Пример 4. Используя дифференциальную форму уравнения Аррениуса, выведите связь между энергиями активации прямой и обратной реакций в предположении, что прямая и обратная реакции элементарные.

Решение. Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ константа равновесия равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций:

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}.$$

Возьмем логарифм этого равенства:

$$\ln K = \ln k_{\text{пр}} - \ln k_{\text{обр}},$$

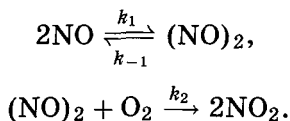
продифференцируем его по температуре и умножим на RT^2 :

$$RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = RT^2 \frac{d \ln k_{\text{пр}}}{dT} - RT^2 \frac{d \ln k_{\text{обр}}}{dT}.$$

Левая часть представляет собой тепловой эффект (энтальпию) прямой реакции (см. уравнение изобары Вант-Гоффа, гл. 3, § 4), а правая — разность энергий активации прямой и обратной реакций:

$$\Delta H_{\text{пр}} = E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}}.$$

Пример 5 (ВХО, 2003). Необычная температурная зависимость скорости реакции. Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры. Одно из немногих исключений — реакция окисления оксида азота (II) кислородом. Для объяснения необычной температурной зависимости скорости этой реакции был предложен двухстадийный механизм:



Равновесие в первой реакции устанавливается быстро. Вторая стадия медленная, она определяет скорость реакции в целом.

1. а) Напишите суммарное уравнение окисления NO по данному механизму.

б) Используя закон действующих масс, выведите выражение для скорости образования NO_2 . Определите общий порядок реакции.

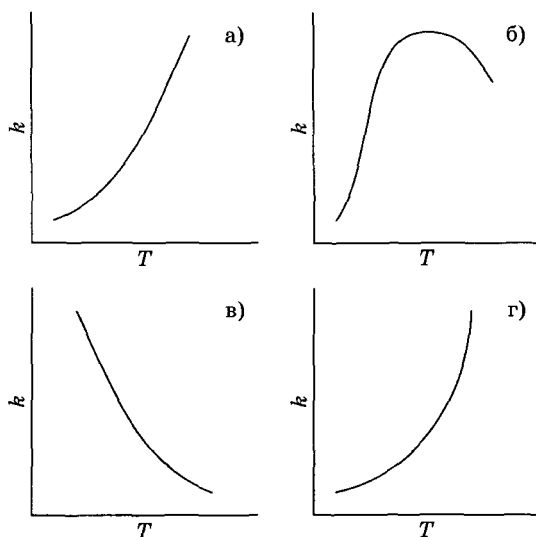
в) Выразите наблюдаемую константу скорости реакции через константы скорости отдельных стадий (k_1 , k_{-1} , k_2).

г) Какой химический смысл имеет отношение $\frac{k_1}{k_{-1}}$?

2. а) Выразите энергию активации и предэкспоненциальный множитель суммарной реакции через соответствующие параметры отдельных стадий.

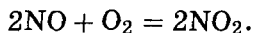
б) Объясните, почему константа скорости окисления NO кислородом уменьшается с ростом температуры.

3. На рисунках а)–г) приведены четыре зависимости $k(T)$, из которых одна обычная, а остальные аномальные.



Укажите, какой из рисунков описывает типичные реакции, а какой — реакцию $\text{NO} + \text{O}_2$. Каким типам реакций могут соответствовать два остальных рисунка?

Решение. 1. а) Суммарное уравнение реакции:



б) Скорость этой реакции определяется скоростью самой медленной — второй — стадии:

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2[(\text{NO})_2] \cdot [\text{O}_2].$$

Концентрацию промежуточного димера $(\text{NO})_2$ можно найти из условия равновесия на первой стадии. Скорости прямой и обратной реакций на этой стадии равны:

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[(\text{NO})_2],$$

откуда получаем

$$[(\text{NO})_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2.$$

Подставляя эту концентрацию в выражение для скорости реакции, находим окончательное выражение:

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

В это выражение входит произведение трех концентраций, поэтому данная реакция третьего порядка.

в) Наблюдаемая константа скорости имеет вид

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

г) Отношение $\frac{k_1}{k_{-1}}$ — это константа равновесия $2\text{NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2$.

2. а) Применим уравнение Аррениуса в логарифмическом виде

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

к эффективной константе скорости:

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln A - \frac{E}{RT} = \ln k_1 + \ln k_2 - \ln k_{-1} = \\ &= \left(\ln A_1 - \frac{E_1}{RT} \right) + \left(\ln A_2 - \frac{E_2}{RT} \right) - \left(\ln A_{-1} - \frac{E_{-1}}{RT} \right). \end{aligned}$$

Это тождество справедливо при любой температуре, поэтому равны друг другу зависящие и не зависящие от температуры слагаемые:

$$\ln A = \ln A_1 + \ln A_2 - \ln A_{-1}, \quad \text{или} \quad A = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}},$$

$$E = E_1 + E_2 - E_{-1}.$$

б) Первая реакция (с константой скорости k_1) представляет собой рекомбинацию свободных радикалов NO, поэтому соответствующая энергия активации очень мала: $E_1 \sim 0$. Общая константа скорости убывает с ростом температуры, поэтому общая энергия активации отрицательна: $E < 0$. Это возможно в том случае, когда $E_{-1} > E_2$, т.е. энергия активации распада димера превышает энергию активации окисления димера кислородом.

3. В обычных реакциях константа скорости монотонно возрастает с ростом температуры (рис. а). Аномальные зависимости $k(T)$ свидетельствуют о сложном многостадийном механизме реакции. В реакции $\text{NO} + \text{O}_2$ (две стадии) константа скорости монотонно убывает (рис. в), так как общая энергия активации отрицательна. Максимум в зависимости $k(T)$ (рис. б) может наблюдаться в ферментативных реакциях, когда слишком большое увеличение температуры приведет к денатурации фермента и, как следствие, к уменьшению скорости реакции. Наконец, взрывное увеличение константы скорости при достижении определенной температуры (рис. г) характерно для разветвленных цепных реакций, например $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.

Пример 6. Корреляционные соотношения — связь между кинетикой и термодинамикой. Химическая термодинамика описывает равновесные свойства веществ, а химическая кинетика — способность веществ к изменению. В некоторых случаях можно установить связь между этими принципиально различными подходами. Так, для радикальных реакций в газовой фазе или реакций ароматического замещения в мета- и пара-положения экспериментально обнаружена линейная зависимость между энергией активации E , которая определяет скорость реакции, и тепловым эффектом Q , который связан с константой равновесия: $E = \alpha - \beta Q$.

В таблице приведены энергии связи и энергии активации для элементарных реакций газообразного натрия с хлорпроизводными метана.

R—Cl	Энергия связи R—Cl, кДж/моль	Энергия активации, кДж/моль
CH_3Cl	349	?
CH_2Cl_2	330	21
CHCl_3	309	9
CCl_4	287	?
NaCl	411	—

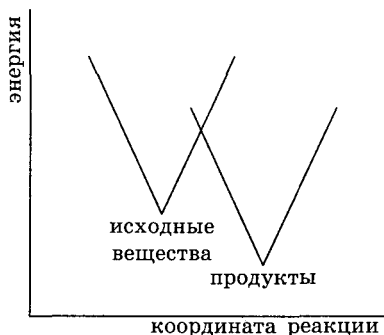
1. Напишите уравнение элементарной реакции



2. На основании данных таблицы найдите параметры α и β линейной зависимости между энергией активации и тепловым эффектом для этих реакций (считайте, что $Q > 0$ соответствует экзотермической реакции).

3. Определите неизвестные энергии активации, обозначенные в таблице знаками вопроса.

4. Для теоретического объяснения наблюдаемой линейной зависимости между E и Q используют простую модель, в которой химическую реакцию рассматривают как движение системы по координате реакции, причем зависимость энергии исходных веществ и продуктов реакции от этой координаты линейная:



а) На данном графике покажите значения энергии активации и теплового эффекта.

б) Используя геометрические или алгебраические соображения, докажите соотношение $E = \alpha - \beta Q$.

в) Найдите связь между параметром β и наклонами прямых, описывающих зависимость энергии от координаты реакции.

Решение. 1. $RCl + Na = R + NaCl$.

2. В данной реакции разрывается связь $R-Cl$ и образуется связь $Na-Cl$. Согласно одному из следствий из закона Гесса тепловой эффект реакции равен сумме энергий образующихся связей за вычетом суммы энергий разрывающихся связей ($R-Cl$):

$$Q = E_{св}(Na-Cl) - E_{св}(R-Cl) = 411 - E_{св}(R-Cl).$$

Из данных для CH_2Cl_2 и CHCl_3 получаем систему уравнений

$$21 = \alpha - \beta(411 - 330),$$

$$9 = \alpha - \beta(411 - 309),$$

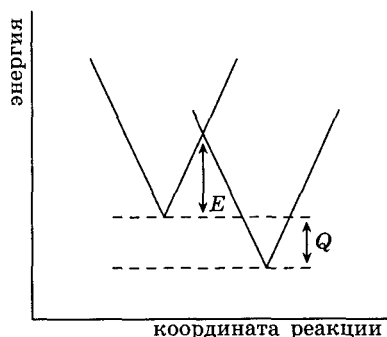
$$\alpha = 67 \text{ кДж/моль}, \beta = 0,57.$$

3. CH_3Cl : $E = 67 - 0,57 \cdot (411 - 349) = 32 \text{ кДж/моль}$;

CCl_4 : $E = 67 - 0,57 \cdot (411 - 287) = -4 \approx 0 \text{ кДж/моль}$.

Последнее значение находится в пределах точности определения энергии активации.

4. а)



б)–в). *Алгебраический метод.* Пусть начало координат находится в состоянии равновесия (минимуме энергии) исходных веществ, тогда энергии исходных веществ и продуктов реакции описываются соответственно функциями $E_1(x) = a \cdot |x|$, $E_2(x) = b \cdot |x - R| - Q$. Энергия активации равна значению E_1 в точке пересечения графиков этих функций:

$$a \cdot y = b \cdot (R - y) - Q,$$

$$y = \frac{bR - Q}{a + b},$$

$$E = E_1(y) = \frac{abR}{a + b} - \frac{a}{a + b} \cdot Q,$$

$$\beta = \frac{a}{a + b}.$$

О т в е т ы.

2. $\alpha = 67 \text{ кДж/моль}$, $\beta = 0,57$.

3. CH_3Cl : $E = 32 \text{ кДж/моль}$; CCl_4 : $E = -4 \approx 0 \text{ кДж/моль}$.

4. в) $\beta = \frac{a}{a+b}$, где a и b — параметры зависимости энергии от координаты для исходных веществ и продуктов соответственно.

Пример 7 (МХО, 2006, Корея). Химия в межзвездном пространстве. Первые молекулы во Вселенной появились в межзвездном пространстве. Один из возможных способов их образования — гетерогенные реакции на поверхности частиц космической пыли, которые иногда называют межзвездными гранулами (МГ). Предположим, что атомы Н и С прореагировали на поверхности МГ с образованием СН. Продукт СН может или десорбироваться с поверхности, или мигрировать по ней, вступая в реакции с адсорбированными атомами водорода, образуя CH_2 , CH_3 , и т. д.

Возможность миграции или десорбции определяется энергией молекулы. Константы скорости k этих конкурирующих процессов определяются уравнением Аррениуса

$$k = A \cdot \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\},$$

где A — частотный фактор (одинаковый для миграции и десорбции), E — энергия активации соответствующего процесса.

1. Десорбция СН с поверхности МГ — реакция первого порядка. Рассчитайте среднее время удерживания СН на поверхности при температуре 20 К. Считайте, что $A = 1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, энергия активации десорбции $E_{\text{дес}} = 12 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

2. Предположим, что МГ — сферическая частица радиусом 0,1 мкм, а энергия активации миграции $E_{\text{миг}} = 6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Каждый акт миграции переносит молекулу по поверхности на 0,3 нм. Рассчитайте минимальное время, которое понадобится молекуле СН, для того чтобы из заданного положения на поверхности МГ перебраться путем миграции по поверхности в прямо противоположное положение. Выберите один из вариантов (а)–(д) и приведите ваши вычисления:

(а) $t \leq 1 \text{ сут}$;

(г) $10^7 \text{ лет} \leq t \leq 10^{10} \text{ лет}$;

(б) $10 \text{ сут} \leq t \leq 10^2 \text{ лет}$;

(д) $t \geq 10^{11} \text{ лет}$.

(в) $10^3 \text{ лет} \leq t \leq 10^6 \text{ лет}$;

3. Рассмотрим реакцию между СО и H_2 с образованием H_2CO . Энергия активации этой реакции на поверхности катализатора равна $20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При температуре 300 К

скорость образования формальдегида составляет 1 молекула/с на один активный центр. Рассчитайте скорость образования формальдегида на одном активном центре в год при 20 К.

4. Какие из приведенных ниже утверждений справедливы?

а) Большинство молекул СН успевает десорбироваться с поверхности МГ, прежде чем мигрировать по поверхности.

б) МГ способствуют образованию более сложных молекул из простых в межзвездном пространстве.

в) Для того чтобы время реакции на поверхности МГ при 20 К было меньше возраста Вселенной (10^{10} лет), энергетический барьер реакции должен отсутствовать или быть небольшим.

Решение. 1. Реакция $\text{CH}_{(\text{пов})} \rightarrow \text{CH}_{(\text{газ})}$ имеет первый порядок по реагенту. Для подобных реакций среднее время жизни реагента обратно пропорционально константе скорости:

$$t_{\text{дес}} = \frac{1}{k_{\text{дес}}} = \frac{1}{A \exp\left\{\frac{-E_{\text{дес}}}{RT}\right\}} = \frac{1}{10^{12} \exp\left\{\frac{-12\,000}{8,314 \cdot 20}\right\}} = 2,2 \cdot 10^{19} \text{ с} = 700 \text{ млрд лет.} \quad (4.1)$$

Такое большое значение вызвано чрезвычайно низкой скоростью десорбции при температуре межзвездного пространства 20 К.

2. Для того чтобы попасть в противоположную точку сферы, частица должна пройти по экватору половину длины окружности:

$$l = \pi r = 3,14 \cdot 0,1 = 0,314 \text{ мкм} = 314 \text{ нм,}$$

а для этого надо совершить $\frac{314}{0,3} = 1\,050$ скачков.

Среднее время между двумя скачками обратно пропорционально константе скорости миграции:

$$t_{\text{миг}} = \frac{1}{k_{\text{миг}}} = \frac{1}{A \exp\left\{\frac{-E_{\text{миг}}}{RT}\right\}} = \frac{1}{10^{12} \exp\left\{\frac{-6\,000}{8,314 \cdot 20}\right\}} = 4\,700 \text{ с.}$$

Сравните это время с временем адсорбции из п. 1. Уменьшение энергии активации всего на 6 кДж/моль увеличивает константу скорости и уменьшает время жизни на 15 порядков! Такой

эффект обеспечивается очень низкой температурой межзвездного пространства.

Общее время, необходимое для миграции по поверхности, равно

$$t = 1\,050 \cdot 4\,700 = 4,9 \cdot 10^6 \text{ с} = 2 \text{ мес.}$$

Правильный диапазон — б).

3. Применяя уравнение Аррениуса при двух температурах, найдем, во сколько раз уменьшится константа скорости:

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp \left\{ \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right\} = \exp \left\{ \frac{20\,000}{8,314} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{20} \right) \right\} = 1,8 \cdot 10^{-49}.$$

Скорость реакции при 20 К в расчете на один активный центр в год составит

$$r = 1,8 \cdot 10^{-49} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3\,600 = 5,7 \cdot 10^{-42}.$$

Этот результат показывает, что при температуре межзвездного пространства реакции даже с небольшой энергией активации практически невозможны (для сравнения энергия активации для реакций в растворе обычно составляет от 50 до 100 кДж/моль).

4. Проанализируем предложенные утверждения.

а) В п. 1 мы нашли, что время жизни молекулы на поверхности превышает возраст Вселенной, поэтому десорбция молекулы гораздо менее вероятна, чем миграция по поверхности и реакции с другими частицами на поверхности. Утверждение ложное.

б) Столкновения частиц в межзвездном пространстве маловероятны, поэтому реакции могут происходить только на поверхности. Утверждение справедливо.

в) Из результатов п. 1 и 3 следует, что реакции с энергетическим барьером больше 10 кДж/моль при температуре 20 К крайне маловероятны. Утверждение верное.

Правильные ответы — б), в).

Ответы. 1. $2,2 \cdot 10^{19}$ с = 700 млрд лет.

2. $5 \cdot 10^6$ с = 2 мес (вариант б)).

3. $5,7 \cdot 10^{-42}$ молекул/акт. ц./год.

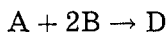
4. б), в)

Задачи для самостоятельного решения

1. Время полураспада вещества при 323 К равно 100 мин, а при 353 К — 15 мин. Определите температурный коэффициент скорости.

Ответ. $\gamma = 1,9$.

2 (МГУ, 1999). При 300 К элементарная реакция



протекает в газовой фазе со скоростью r_0 . Температуру реакционной смеси понизили до 273 К (температурный коэффициент реакции $\gamma = 2,5$). Как необходимо изменить давление в системе, чтобы скорость реакции осталась равной r_0 ?

Ответ. Давление надо увеличить в 2,3 раза.

3. Некоторая реакция в газовой фазе характеризуется энергией активации 150 кДж/моль. В каком диапазоне температур можно применять уравнение Аррениуса?

Ответ. От 390 К до 550 К.

4. Некоторая реакция в газовой фазе характеризуется энергией активации 80 кДж/моль. При какой температуре доля активных молекул превысит:

а) 0,01 %; б) 1 %?

Ответы. а) $T = 1045$ К; б) $T = 2090$ К.

5. Реакция первого порядка имеет энергию активации 25 ккал·моль⁻¹ и предэкспоненциальный множитель $5 \cdot 10^{13}$ с⁻¹. При какой температуре время полураспада для данной реакции составит:

а) 1 мин; б) 30 сут?

Ответы. а) $T = 349$ К; б) $T = 270$ К.

6 (МГУ, 1998). Энергия активации некоторой реакции в 2 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости первой реакции увеличилась в a раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости второй реакции при нагревании от T_1 до T_2 ?

Ответ. В $a^{\frac{1}{2}}$ раз.

7. Для газофазной реакции $\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ энергия активации составляет 140 кДж·моль⁻¹. Константа скорости при 227°C равна $3,9 \cdot 10^{-3}$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Рассчитайте кон-

станту скорости при 310°C . При какой температуре константа скорости будет равна $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$?

Ответ. $k = 0,47 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $T = 481 \text{ К} = 208^\circ\text{C}$.

8. Для реакции $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа скорости при температуре 986 К равна $6,72 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре $1165 \text{ К} - 977,0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре $1053,0 \text{ К}$.

Ответ. $E_A = 265,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $k = 52,8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

9. Раскручивание двойной спирали ДНК — реакция первого порядка с энергией активации $420 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При 37°C константа скорости равна $4,90 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения ДНК при 37 и 40°C .

Ответ. $\tau_{1/2} = 23,6 \text{ ч}$; $\tau_{1/2} = 4,95 \text{ ч}$.

10. В двух реакциях одинакового порядка разница энергий активации составляет

$$E_2 - E_1 = 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При температуре 293 К отношение констант скорости равно $\frac{k_1}{k_2} = 2$. При какой температуре константы скорости сравниваются?

Ответ. 306 К .

11. Для реакции изомеризации изопропенилаллилового эфира энергия активации равна $123 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а предэкспоненциальный множитель составляет $5,4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте:

а) температуру, при которой реагент будет расходоваться со скоростью 2% в секунду;

б) время, необходимое для завершения реакции на 40% при 150°C .

Ответы. а) $T = 479 \text{ К}$; б) $t = 24,5 \text{ мин}$.

12. В реакции $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ известны константы скорости прямой и обратной реакций: при температуре 500°C $k_2 = 23,3$, $k_{-2} = 1,05 \cdot 10^3$, а при температуре 700°C $k_2 = 9,05 \cdot 10^3$, $k_{-2} = 2,08 \cdot 10^5$ (все константы выражены в $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

1. Рассчитайте энергии активации и предэкспоненциальные множители прямой и обратной реакций.

2. Рассчитайте константы равновесия при двух указанных температурах.

3. Определите ΔH и ΔS прямой реакции в предположении, что $\Delta C_p = 0$.

4. В реакционный сосуд ввели иодоводород при температуре 500°C . Какая часть иодоводорода разложится?

О т в е т ы .

$$1. E_{\text{пр}} = 186 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, A_{\text{пр}} = 9,21 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; \\ E_{\text{обр}} = 165 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, A_{\text{обр}} = 1,57 \cdot 10^{14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

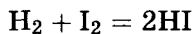
$$2. K_{773} = 2,22 \cdot 10^{-2}; K_{973} = 4,35 \cdot 10^{-2}.$$

$$3. \Delta H_{\text{пр}} = 21,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \Delta S_{\text{пр}} = -4,49 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$4. 23,0 \%$$

§3. Сложные реакции

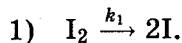
Даже по самому простому уравнению реакции нельзя сказать, является ли данная реакция элементарной или нет. Реакцию иода с водородом



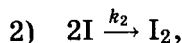
долгое время считали элементарной, потому что ее скорость описывалась уравнением

$$r = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2),$$

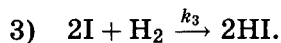
характерным для бимолекулярных реакций. Лишь в последние десятилетия выяснилось, что эта реакция сложная и состоит по меньшей мере из трех элементарных реакций. На первой стадии молекула иода при нагревании диссоциирует на атомы:



Образующиеся атомы могут либо обратно превратиться в молекулу иода:



либо столкнуться с молекулой водорода и образовать две молекулы иодоводорода:



Совокупность элементарных стадий, образующих сложную реакцию, называют *механизмом реакции*. Трехстадийный механизм реакции иода с водородом приводит к правильному

выражению для скорости реакции:

$$k = \frac{k_1 k_3}{k_2} c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2),$$

при этом общая константа скорости выражается через константы скорости элементарных стадий. Мы видим, что два разных механизма реакции — одностадийный и трехстадийный — дают одинаковую зависимость скорости от концентрации реагентов. Для того чтобы выбрать правильный из этих двух механизмов, нужны дополнительные экспериментальные данные.

Выяснение механизмов химических реакций — основная задача химической кинетики, так называемая обратная задача. Обычно это делают следующим образом. Из эксперимента определяют зависимость скорости реакции от концентраций реагентов. После этого предлагают пробный механизм и для него теоретически находят зависимость скорости от концентрации (решают так называемую прямую задачу). Если теоретическая зависимость совпадает с экспериментальной, механизм выбран правильно, если нет — предлагают другой механизм.

Пример 1 (Сорос, 1998). Колебательная реакция. Одна из самых знаменитых реакций второй половины XX века проводится следующим образом: смешивают 2,00 г лимонной кислоты, 0,16 г сульфата церия (III), 0,20 г бромата калия, 2,0 мл раствора серной кислоты (1 : 3) и добавляют воду до объема 10 мл. Если полученный раствор хорошо перемешать, то наблюдается периодическое изменение окраски от бесцветной до желтой и обратно и выделяются пузырьки газа. Если эту же реакцию проводить в присутствии фенантролинового комплекса железа (смеси *o*-фенантролина и соли Мора), то цвет раствора меняется от красного к синему и обратно. По данным химического анализа один из продуктов реакции — пентаброммацетон.

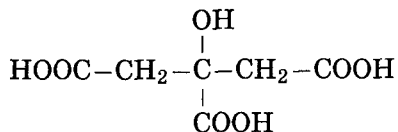
1. Напишите электронно-ионное уравнение реакции окисления лимонной кислоты броматом калия в кислой среде.

2. Предложите свои соображения о том, почему наблюдается периодическое изменение цвета. Какова роль сульфата церия?

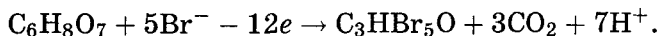
3. Почему изменяется цвет раствора при добавлении фенантролинового комплекса железа?

4. Как называется описанная реакция?

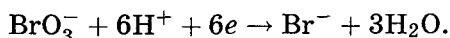
Решение. 1. Лимонная кислота



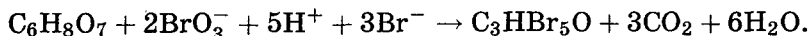
окисляется до пентабромацетона и углекислого газа:



Окислитель — бромат калия:

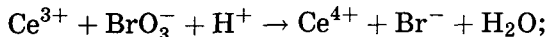


Если второе уравнение умножить на два и сложить с первым, получим суммарное электронно-ионное уравнение:

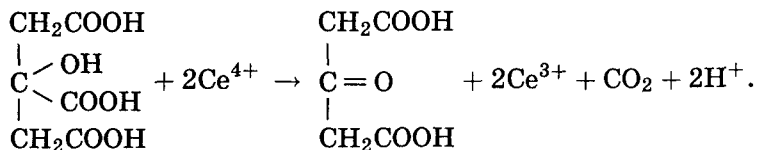


2. Периодическое изменение цвета происходит потому, что в системе протекает колебательная реакция. Концентрации ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} являются периодическими функциями от времени. Бесцветная окраска раствора соответствует преобладанию Ce^{3+} , а желтая — преобладанию Ce^{4+} . Примерный механизм реакции (по Б. П. Белоусову) выглядит следующим образом:

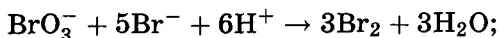
а) бромат калия окисляет церий (III) до церия (IV):



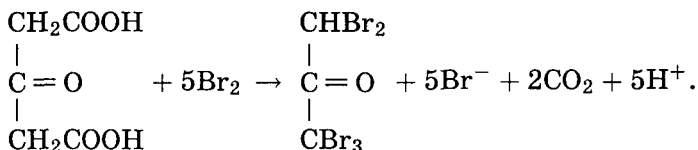
б) церий (IV) окисляет лимонную кислоту:



в) бромат калия окисляет бромид-ион до свободного брома:



г) бром реагирует с ацетондикарбоновой кислотой с образованием пентабромацетона:



Последовательность реакций а)–г) повторяется периодически, до тех пор пока в системе есть лимонная кислота и бромат калия: эти два вещества расходуются необратимо (во всех уравнениях они находятся в левой части). Как видно из реакций а) и б), ионы церия играют роль катализатора, промежуточного продукта, облегчающего окисление лимонной кислоты броматом калия. Концентрация этих ионов то увеличивается, то уменьшается, в зависимости от того, какая из реакций — а) или б) — преобладает в данный момент времени.

3. Фенантролиновый комплекс железа (II) — окислительно-восстановительный индикатор. Под действием ионов Ce^{3+} он превращается в соединение красного цвета, а под действием ионов Ce^{4+} — в соединение синего цвета.

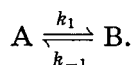
4. Эту реакцию во всем мире называют реакцией Белоусова–Жаботинского или БЖ-реакцией в честь двух российских химиков. Б. П. Белоусов открыл данную колебательную реакцию в 1951 г., а А. М. Жаботинский в 1961 г. усовершенствовал ее методику, показав, что лимонную кислоту можно заменить малоновой или яблочной. Подробнее о колебательных реакциях можно прочитать в статье профессора С. П. Муштаковой в Соросовском образовательном журнале, 1997, № 7, с. 31.

При изучении кинетики сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют *принцип независимости химических реакций*:

если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется закону действующих масс независимо от других реакций.

Все многообразие механизмов химических реакций образовано сложными реакциями всего трех типов — обратимыми, параллельными и последовательными.

Обратимые реакции первого порядка имеют вид



Эта схема описывает реакции изомеризации в газовой фазе или в растворе, например *цис*-стильбен \rightleftharpoons *транс*-стильбен, бутан \rightleftharpoons изобутан, α -глюкоза \rightleftharpoons β -глюкоза и др.

Закон действующих масс записывается следующим образом:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B].$$

Обратимая реакция заканчивается установлением химического равновесия:

$$k_1[A]_{\infty} = k_{-1}[B]_{\infty}.$$

Если вначале было только вещество А ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = 0$), то кинетическое уравнение можно переписать в виде

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}(a - [A]) = k_{-1}a - (k_1 + k_{-1})[A].$$

Решение этого уравнения ищем в виде

$$[A] = c_1 + c_2 \exp \{ -(k_1 + k_{-1})t \},$$

где константы c_1 и c_2 определяются из граничных условий в начале реакции и в конце, при химическом равновесии:

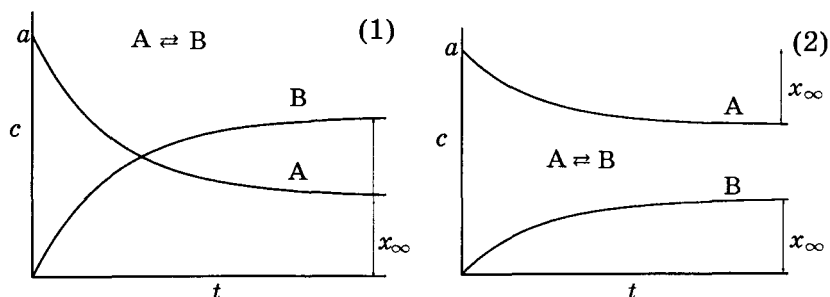


Рис. 4.2. Зависимость концентраций реагента и продукта от времени для обратимой реакции первого порядка: 1) $K > 1$; 2) $K < 1$

$$[A]_0 = a, [A]_\infty = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} a,$$

$$[A] = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} a + \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} a \exp\{-(k_1 + k_{-1})t\} = \\ = [A]_\infty (1 + K \exp\{-(k_1 + k_{-1})t\}),$$

где $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ — константа равновесия. Графики этого решения при различных значениях константы равновесия приведены на рис. 4.2.

На этих графиках x_∞ — равновесная степень превращения:

$$x_\infty = [A]_0 - [A]_\infty = [B]_\infty - [B]_0.$$

Пример 2 (ВХО, окр. этап, 2003). Определение возраста биологических объектов. Возраст биологических объектов в диапазоне от 5 тыс. до 150 тыс. лет можно определять по содержанию энантиомеров аминокислот. В живых организмах отношение концентраций D- и L-изомеров каждой аминокислоты постоянно (преобладают L-изомеры). В мертвых организмах происходит рацемизация, т. е. взаимное превращение оптических изомеров:



(константы скорости прямой и обратной реакции одинаковы).

1. Какая природная аминокислота не имеет оптических изомеров? Напишите ее структурную формулу.

2. Определите константу равновесия $L \rightleftharpoons D$.

3. На одном графике качественно изобразите зависимость концентраций D- и L-изомеров от времени для случая, когда в начальный момент времени присутствовал только L-изомер.

4. Решение кинетических уравнений для процесса рацемизации имеет вид

$$\ln\left(\frac{[L]_0 - [D]_0}{[L] - [D]}\right) = 2kt,$$

где k — константа скорости, t — время; квадратные скобки обозначают концентрации изомеров в момент времени t , а квадратные скобки с индексом «0» — начальные концентрации.

Для аспарагиновой кислоты константа рацемизации

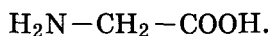
$$k = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ лет}^{-1}.$$

Считая, что суммарное количество аминокислоты в организме остается постоянным, т. е.

$$[D] + [L] = [D]_0 + [L]_0,$$

определите возраст объекта, для которого $\frac{[D]}{[L]} = 0,72$, если начальное отношение $\frac{[D]_0}{[L]_0} = 0,07$.

Решение. 1. Оптических изомеров не имеет аминокислота, глицин:

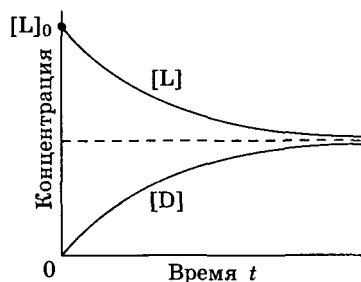


2. Константа равновесия равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций:

$$K = \frac{k}{k} = 1.$$

Равновесная смесь представляет собой рацемат.

3. Концентрация L изомера убывает от $[L]_0$ до равновесного значения $[L]_\infty = \frac{[L]_0}{2}$. Концентрация D изомера возрастает от 0 до равновесного значения $[D]_\infty = \frac{[L]_0}{2}$.



4. Пусть суммарная концентрация D- и L-изомеров равна C , т. е. $[D] + [L] = [D]_0 + [L]_0 = C$. Начальные концентрации

$$[L]_0 = \frac{1}{1,07}C, \quad [D]_0 = \frac{0,07}{1,07}C.$$

Концентрации в момент времени t равны

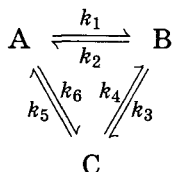
$$[L] = \frac{1}{1,72}C, \quad [D] = \frac{0,72}{1,72}C.$$

Подставляя эти значения в решение кинетического уравнения, находим

$$t = \frac{1}{2 \cdot 1,48 \cdot 10^{-5}} \ln \left(\frac{\frac{1}{1,07} - \frac{0,07}{1}}{\frac{1}{1,72} - \frac{0,72}{1}} \right) = 56\,600 \text{ лет.}$$

О т в е т ы. 1. Глицин. 2. $K = 1$. 4. 56 600 лет.

Пример 3. Имеется следующее равновесие:



Как связаны между собой константы $k_1 - k_6$?

Решение основано на принципе детального равновесия:

если сложная система находится в равновесии, то в каждой из элементарных стадий также соблюдается равновесие.

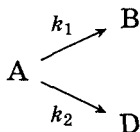
Это означает, что во всех трех процессах $A \rightleftharpoons B$, $B \rightleftharpoons C$ и $C \rightleftharpoons A$ скорости прямой и обратной реакций равны:

$$\begin{cases} k_1[A] = k_2[B], \\ k_3[B] = k_4[C], \\ k_5[C] = k_6[A]. \end{cases}$$

Перемножив почленно эти три равенства и поделив левую и правую части на произведение равновесных концентраций $[A] \cdot [B] \cdot [C]$, находим искомое соотношение между константами скорости:

$$k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 = k_2 \cdot k_4 \cdot k_6.$$

2. Параллельные реакции первого порядка:



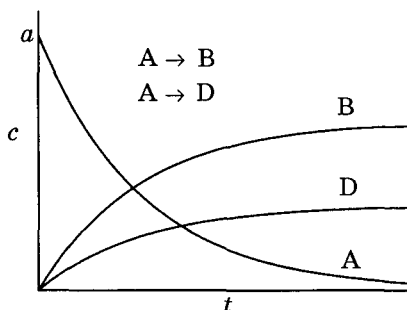


Рис. 4.3. Зависимость концентраций реагентов и продукта от времени для параллельных реакций первого порядка, $k_1 > k_2$

Кинетические уравнения имеют вид

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A], \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A], \\ \frac{d[D]}{dt} = k_2[A]. \end{cases}$$

Распад вещества А описывается обычным экспоненциальным выражением с эффективной константой скорости, равной сумме констант отдельных стадий:

$$[A] = [A]_0 \exp\{-(k_1 + k_2)t\}.$$

Для параллельных реакций в любой момент времени отношение концентраций продуктов постоянно и определяется константами скорости элементарных стадий:

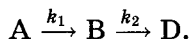
$$\frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Кинетические кривые для случая двух параллельных реакций первого порядка приведены на рис. 4.3.

Для параллельных реакций лимитирующей стадией является самая быстрая реакция:

общая скорость параллельных реакций определяется скоростью самой быстрой из них.

3. Последовательные реакции первого порядка:



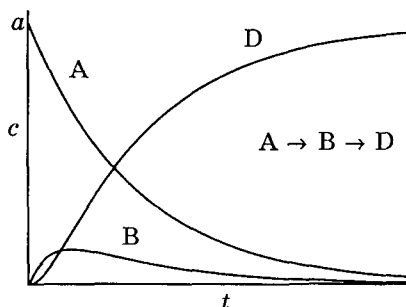


Рис. 4.4. Зависимость концентраций веществ от времени в системе двух последовательных реакций первого порядка при $\frac{k_1}{k_2} = 0,2$

К таким реакциям относится, например, гидролиз сложных эфиров дикарбоновых кислот.

Пусть в начальный момент времени есть только вещество А. Применим к этой системе закон действующих масс и принцип независимости химических реакций:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \\ \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] \end{cases}$$

с начальными условиями $[A]_0 = a$, $[B]_0 = [D]_0 = 0$.

Решение этой системы дает концентрации веществ как функции времени (рис. 4.4):

$$\begin{cases} [A] = a \exp\{-k_1 t\}, \\ [B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp\{-k_1 t\} - \exp\{-k_2 t\}], \\ [D] = a - [A] - [B]. \end{cases}$$

Концентрация промежуточного вещества В достигает максимума при

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}.$$

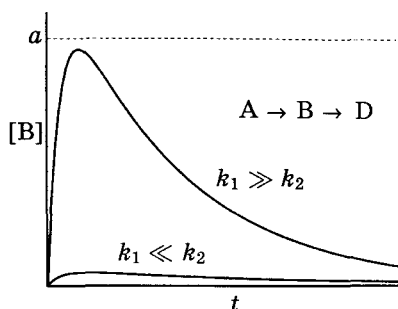


Рис. 4.5. Зависимость концентрации промежуточного продукта от времени в системе двух последовательных реакций при различных соотношениях констант скорости первой и второй стадий

Величина этого максимума определяется отношением констант k_2/k_1 . Если оно мало, то промежуточный продукт быстро накапливается и медленно расходуется, его максимальная концентрация почти достигает исходной концентрации реагента a . Если же оно велико, т. е. $k_2 \gg k_1$, то промежуточный продукт не успевает накапливаться и его концентрация в любой момент времени мала (рис. 4.5). В этом случае для анализа кинетических уравнений можно использовать приближенный метод квазистационарных концентраций.

Кинетическая кривая для продукта D имеет S-образную форму с точкой перегиба. Время достижения точки перегиба совпадает с временем достижения максимума [B]. До точки перегиба продукт D накапливается с ускорением, а после нее скорость его образования постоянно уменьшается. При малых временах концентрация вещества D настолько мала, что его нельзя обнаружить в системе. Время, в течение которого продукт практически отсутствует в системе, называют *индукционным периодом*. Его продолжительность зависит от чувствительности метода, применяемого для обнаружения вещества D.

Если промежуточный продукт B неустойчив, т. е. $k_1 < k_2$, то через какое-то время слагаемым $\exp\{-k_2 t\}$ в можно пренебречь, и тогда

$$[B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp\{-k_1 t\}, \quad \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1},$$

т. е. отношение концентраций промежуточного продукта и реагента становится постоянным; такое состояние называют *переходным равновесием*. Если же первая константа скорости намного меньше второй, т. е. $k_1 \ll k_2$, то можно пренебречь величиной k_1 в знаменателе^{*)}, что приводит к выражению

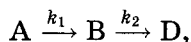
$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1}.$$

Это означает, что отношение концентраций промежуточного соединения и реагента равно отношению их периодов полураспада. Такое состояние называют *вековым равновесием*. Оно устанавливается при временах, много больших периода полураспада промежуточного соединения, $t \gg \tau_2$.

В последовательных реакциях лимитирующей стадией является самая медленная реакция:

общая скорость последовательных реакций определяется скоростью самой медленной из них.

Пример 4 (ВХО, 2003). Кинетика окисления этанола. Содержание алкоголя в крови после употребления спиртного можно рассчитать по законам химической кинетики. При разовом приеме процесс вывода этанола из организма упрощенно описывается кинетической схемой



где А — этанол в желудке, В — этанол в крови, D — продукт ферментативного окисления этанола в печени. Первая реакция — всасывание этанола из желудка в кровь — имеет первый порядок, вторая реакция — нулевого порядка.

1. До каких продуктов окисляется этанол в печени? Напишите схемы реакций.

2. Концентрация этанола в желудке уменьшается в два раза за 5 мин. Рассчитайте константу скорости k_1 .

3. Напишите кинетическое уравнение для скорости изменения концентрации этанола в крови, $\frac{d[B]}{dt}$.

^{*)} Обычно считают, что одним слагаемым можно пренебрегать по сравнению с другим, если они отличаются более чем на два порядка величины, т. е., в нашем случае, $\frac{k_1}{k_2} < 10^{-2}$.

4. Решение кинетического уравнения из п. 3 имеет вид

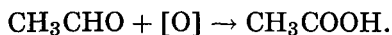
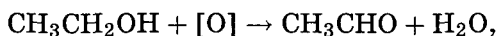
$$[B] = [A]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t,$$

где $[A]_0$ — начальная концентрация этанола в желудке. Если $[A]_0 = 3,8 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, то следов этанола в крови не будет обнаружено через 20 ч. Рассчитайте константу скорости k_2 (размерность — $\text{г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$).

5. Определите, через какое время концентрация этанола в крови станет максимальной. Рассчитайте значение этой концентрации.

6. Через какое время концентрация этанола в крови станет равна максимально допустимому для водителей значению $1,0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$?

Решение. 1. Этанол окисляется до ацетальдегида, а затем до уксусной кислоты:



2. Константа скорости реакции первого порядка связана с периодом полураспада соотношением

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5} = 0,14 \text{ мин}^{-1} = 8,3 \text{ ч}^{-1}.$$

3. Этанол в крови образуется в первой реакции и расходуется во второй:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2.$$

4. Если $[B] = 0$, то

$$k_2 = \frac{[A]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t})}{t} \approx \frac{[A]_0}{t} = \frac{3,8}{20} = 0,19 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}.$$

Соотношение констант k_1 и k_2 показывает, что этанол гораздо быстрее всасывается в кровь, чем окисляется в печени.

5. Максимум функции $[B]$ находится из условия

$$\frac{d[B]}{dt} = 0.$$

Из кинетического уравнения (п. 2) следует, что это условие эквивалентно следующему:

$$0 = k_1[A] - k_2.$$

Концентрация [A] определяется кинетикой первого порядка:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 t},$$

откуда следует, что

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1} \ln\left(\frac{k_1[A]_0}{k_2}\right) = \frac{1}{8,3} \ln\left(\frac{8,3 \cdot 3,8}{0,19}\right) = 0,62 \text{ ч} = 37 \text{ мин.}$$

Максимальная концентрация этанола в крови равна

$$[B]_{\max} = 3,8 \cdot (1 - e^{-8,3 \cdot 0,62}) - 0,19 \cdot 0,62 = 3,7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}.$$

6. Время достижения предельно допустимой концентрации находится из уравнения

$$1,0 = 3,8 \cdot (1 - e^{-8,3t}) - 0,19t.$$

Это уравнение имеет два решения: одно в начале процесса, другое в конце. В начале идет только реакция $A \rightarrow B$, поэтому вторым слагаемым в уравнении можно пренебречь:

$$1,0 = 3,8 \cdot (1 - e^{-8,3t}),$$

$t = 0,037 \text{ ч} = 2,2 \text{ мин}$. При больших временах можно считать, что реакция $A \rightarrow B$ закончилась, поэтому экспонентой в скобках можно пренебречь:

$$1,0 = 3,8 - 0,19t,$$

$$t = \frac{2,8}{0,19} = 15 \text{ ч.}$$

Отв еты. 2. $k_1 = 0,14 \text{ мин}^{-1} = 8,3 \text{ ч}^{-1}$.

4. $k_2 = 0,19 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

5. $t_{\max} = 37 \text{ мин}$; $[B]_{\max} = 3,7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

6. $t = 2,2 \text{ мин}$ или 15 ч .

Пример 5 (ВХО, окр. этап, 2002). Сопряженные реакции. Известно, что бензол не взаимодействует с водным раствором пероксида водорода. Тем не менее, при добавлении в раствор соли двухвалентного железа происходит окисление бензола с образованием фенола и небольшого количества углеводорода, содержащего 93,5 мас. % углерода. Исследования показали, что реакция идет по цепному механизму с участием гидроксильных радикалов.

1. Напишите уравнение образования гидроксильных радикалов. Предложите трехстадийный механизм образования фенола при окислении бензола, если известно, что ионы Fe^{2+}

в этом процессе окисляются до $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Механизм должен включать стадии зарождения, развития и обрыва цепи. Какая из трех элементарных реакций характеризуется наибольшей константой скорости и почему?

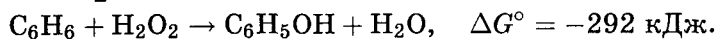
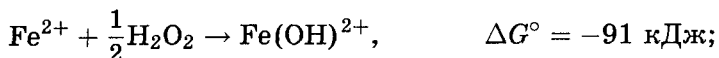
2. На основании этого механизма напишите суммарное уравнение реакции одновременного окисления железа (II) и бензола пероксидом водорода.

3. Установите формулу побочного продукта окисления бензола и объясните, почему он образуется.

4. Можно ли считать соль двухвалентного железа катализатором окисления бензола? Объясните почему.

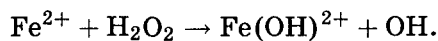
5. Возможность протекания реакции можно оценить с помощью химической термодинамики. Для этого рассчитывают изменение энергии Гиббса реакции (ΔG); реакция может идти самопроизвольно, только если $\Delta G < 0$, причем чем меньше ΔG , тем сильнее смещено равновесие в сторону продуктов. Изменение энергии Гиббса в реакции, так же как и тепловой эффект, зависит только от состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути реакции.

Рассчитайте изменение энергии Гиббса (на моль бензола) в реакции одновременного окисления железа (II) и бензола пероксидом водорода (п. 2), если известны изменения энергии Гиббса в реакциях окисления этих веществ по отдельности:

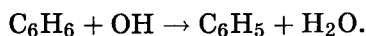


6. Объясните, почему бензол не окисляется пероксидом водорода, а двухвалентное железо окисляется, хотя первая реакция характеризуется гораздо бóльшим значением энергии Гиббса.

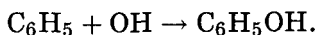
Решение. 1. Радикалы OH образуются из H_2O_2 при окислении Fe^{2+} :



Эти радикалы отщепляют атом водорода от молекулы бензола, которая превращается в фенильный радикал:

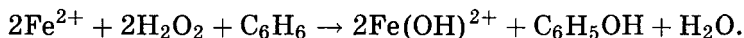


Фенильный радикал с гидроксильным радикалом дают молекулу фенола:



Наибольшую константу скорости имеет последняя реакция, так как это реакция между свободными радикалами; ее энергия активации близка к 0.

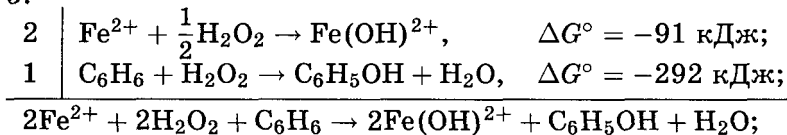
2. Во второй и третьей реакциях участвуют два радикала OH. Для того чтобы их получить, надо первое уравнение умножить на 2. Если после этого сложить все три уравнения и сократить радикалы OH и C_6H_5 , получим суммарное уравнение:



3. Побочный продукт — дифенил, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$, который образуется при рекомбинации фенильных радикалов.

4. Двухвалентное железо в данной реакции полностью расходуется, поэтому его нельзя считать катализатором окисления бензола.

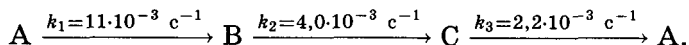
5.



$$\Delta G^\circ = 2 \cdot (-91) + (-292) = -474 \text{ кДж/моль}.$$

6. Бензол не окисляется пероксидом водорода, из-за того что эта реакция характеризуется большой энергией активации и, как следствие, малой скоростью. Энергия Гиббса здесь роли не играет, так как равновесие между бензолом и фенолом не достигается.

Пример 6 (Менделеевская олимпиада, 2002). Физическая химия реакций первого порядка. В газовой фазе при 60°C протекает реакция по следующему механизму:



Начальные давления веществ А, В и С равны $4,00 \cdot 10^4$ Па, $1,33 \cdot 10^4$ Па и $0,64 \cdot 10^4$ Па соответственно.

1. Рассчитайте начальную молярную концентрацию вещества А (в моль/л).

Отсюда

$$p_{\infty}(A) = \frac{p_0}{1 + \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_1}{k_3}} = 6,82 \cdot 10^3 \text{ Па}, \quad \frac{p_0(A)}{p_{\infty}(A)} = 5,87.$$

5. Каждая из равновесных концентраций зависит от исходного давления (прямо пропорциональна давлению) и, следовательно, от исходного состава смеси. Отношение равновесных концентраций определяется только константами скорости и не зависит от исходного состава смеси:

$$\frac{[A]_{\infty}}{[B]_{\infty}} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Правильный ответ – б).

6. По закону Гесса

$$\begin{aligned} Q(A \rightarrow B) + Q(B \rightarrow C) + Q(C \rightarrow A) &= 0, \\ Q(C \rightarrow A) &= -34 - (-22) = -12 \text{ кДж/моль} \\ (\Delta H &= 12 \text{ кДж/моль}). \end{aligned}$$

7. Имеем

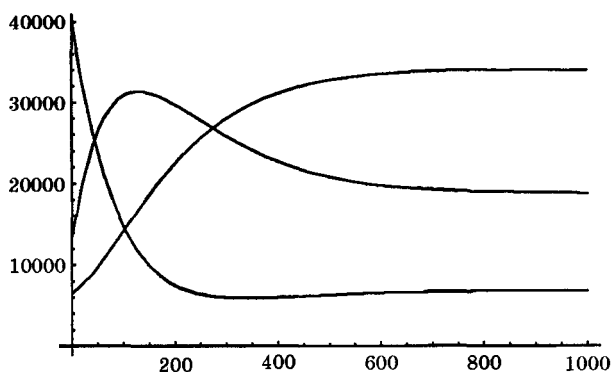
$$\frac{[C]_{\infty}}{[B]_{\infty}} = \frac{k_2}{k_3}.$$

Отношение констант при температуре 100°C определяется по уравнению Аррениуса:

$$\begin{aligned} k_2(373) &= k_2(333) \cdot \exp \left\{ \frac{E_2}{R} \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{373} \right) \right\}; \\ k_3(373) &= k_3(333) \cdot \exp \left\{ \frac{E_3}{R} \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{373} \right) \right\}; \\ \frac{k_2(373)}{k_3(373)} &= \frac{k_2(333)}{k_3(333)} \cdot \exp \left\{ \frac{E_2 - E_3}{RT} \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{373} \right) \right\} = \\ &= \frac{4,0}{2,2} \exp \left\{ \frac{20\,000}{8,314} \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{373} \right) \right\} = 3,95; \\ \left(\frac{[C]_{\infty}}{[B]_{\infty}} \right)_{T=373} &= 3,95. \end{aligned}$$

Кинетические кривые веществ А, В и С, полученные точным интегрированием кинетических уравнений в программе

Mathematica, изображены на рисунке:



(Определите, какое вещество соответствует каждой кривой.)

Отвeты.

1. $1,45 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

5. б).

3. $5,97 \cdot 10^4$ Па.

6. $Q = -12$ кДж/моль.

4. В 5,87 раз.

7. В 3,95 раз.

Пример 7 (ВХО, 2005). Параллельные реакции: термодинамический и кинетический контроль. При действии сильного основания X на 2-метилциклопентанон образуется смесь енолят-анионов A и B. Изменяя условия проведения реакции, можно контролировать количественный состав смеси. Если основание X находится в избытке при комнатной температуре (298 К), то соотношение продуктов A : B = 72 : 28. При небольшом избытке кетона енолят-анионы образуются в соотношении A : B = 6 : 94.

1. Для того чтобы сильное основание X отщепляло протон, но не атаковало карбонильную группу, оно должно быть слабым нуклеофилом. Приведите пример такого основания.

2. Изобразите структурные формулы двух енолят-анионов, образующихся при депротонировании 2-метилциклопентанона.

3. Какой из двух анионов образуется с большей скоростью и почему?

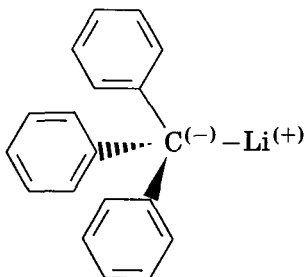
4. Какой из двух анионов термодинамически более устойчив и почему?

5. На одном графике изобразите энергетические профили (зависимость энергии от координаты реакции) двух конкурирующих реакций образования енолят-анионов из исходного кетона. На графике укажите структурные формулы реагента и продуктов.

6. В каком из двух опытов созданы условия для термодинамического контроля реакции? Напишите уравнение соответствующего равновесия и рассчитайте его константу. Какой из двух енолят-анионов обозначен буквой А? На сколько энергия Гиббса аниона А отличается от энергии Гиббса аниона В?

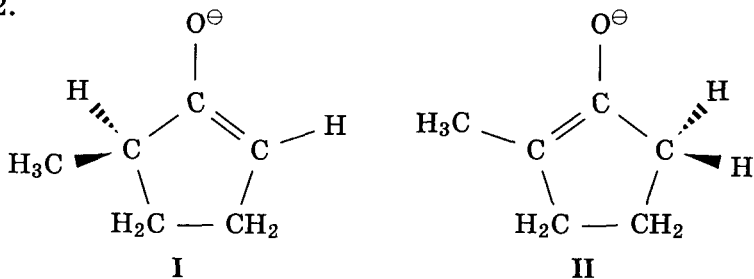
7. Предполагая, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для двух реакций одинаковы, рассчитайте разность энергий активации для этих реакций.

Решение. 1. Возможный вариант: X — трифенилметилитий,



Это основание является слабым нуклеофилом благодаря наличию трех объемных фенильных групп. Существует и много других веществ с похожими свойствами.

2.

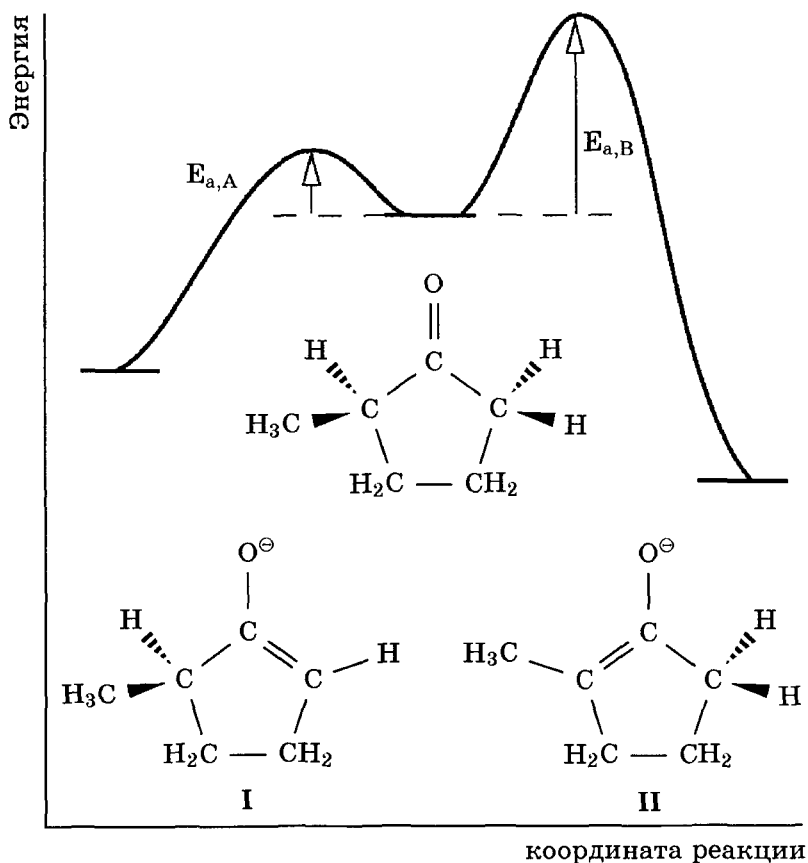


3. С большей скоростью образуется анион I, так как отрыв протона от CH₂-группы осуществляется легче, чем от

$\text{CH}(\text{CH}_3)$, из-за пространственных затруднений в последнем случае.

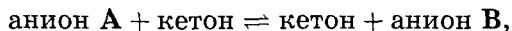
4. Термодинамически более устойчив анион II, так как в нем осуществляется дополнительное сопряжение двух атомов водорода метильной группы, находящихся вне плоскости кольца, с π -электронной системой. Это сопряжение понижает энергию молекулы.

5. Реакция образования аниона I характеризуется меньшей энергией активации и меньшим тепловым эффектом, чем II:

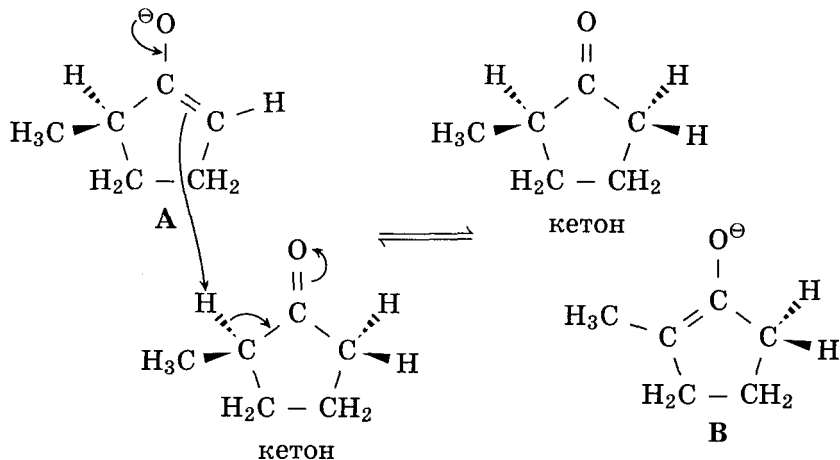


6. Термодинамический контроль осуществляется в условиях, при которых достижимо равновесие. При избытке кетона

между двумя енолят-анионами устанавливается равновесие:



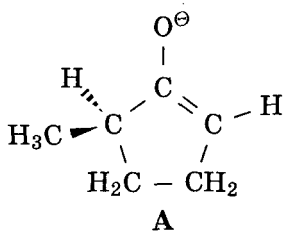
связанное с переносом протона от кетона к анионам:



В этих условиях преимущественно образуется более устойчивый продукт В. Константа равновесия равна

$$K = \frac{[\text{В}]}{[\text{А}]} = \frac{94}{6} = 15,7.$$

Формула енолят-аниона А:



Энергия Гиббса реакции $\text{А} \rightarrow \text{В}$ равна

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(\text{В}) - G(\text{А}) = -RT \ln K = \\ &= -8,314 \cdot 298 \cdot \ln 15,7 = -6820 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Энергия Гиббса аниона А на 6820 Дж/моль больше, чем аниона В.

7. В условиях кинетического контроля соотношение продуктов определяется константами скорости:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{72}{28} = \frac{k(A)}{k(B)} = \frac{\exp\left\{-\frac{E_A}{RT}\right\}}{\exp\left\{-\frac{E_B}{RT}\right\}} = \exp\left\{\frac{E_B - E_A}{RT}\right\},$$

откуда следует, что

$$E_B - E_A = RT \ln \frac{[A]}{[B]} = 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{72}{28} = 2340 \text{ Дж/моль.}$$

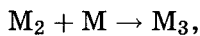
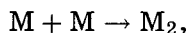
Энергия активации образования аниона А на 2340 Дж/моль меньше, чем аниона В.

О т в е т ы.

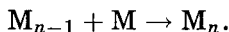
6. На 6820 Дж/моль больше.

7. 2340 Дж/моль.

Пример 8 (трудный). Кинетика полимеризации. Для радикальной полимеризации предложен последовательный механизм:



.....



Не решая кинетических уравнений, постройте на одном графике кинетические кривые для мономера (М), двух промежуточных веществ (M_{i-1} и M_i) и продукта M_n . Рассмотрите два случая: а) мономер М постоянно добавляют в реакционный объем и его концентрацию можно считать постоянной; б) после начала реакции мономер в смесь не добавляют. Дайте объяснение предложенным временным зависимостям. Константы скорости всех элементарных реакций одинаковы.

Р е ш е н и е. а) Система кинетических уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[M_2]}{dt} = k[M]_0^2 - k[M]_0[M_2], \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d[M_i]}{dt} = k[M]_0[M_{i-1}] - k[M]_0[M_i], \\ \dots\dots\dots \\ \frac{d[M_n]}{dt} = k[M]_0[M_{n-1}] \end{array} \right.$$

имеет точное решение:

$$\begin{cases} [M_i] = [M]_0 \left[1 - \left(\sum_{m=0}^{i-2} \frac{\tau^m}{m!} \right) \exp\{-\tau\} \right], & i = 2, \dots, n-1, \\ [M_n] = [M]_0 \left[\tau - (n-2) + \left(\sum_{m=0}^{n-3} \frac{(n-2-m)\tau^m}{m!} \right) \exp\{-\tau\} \right], \end{cases}$$

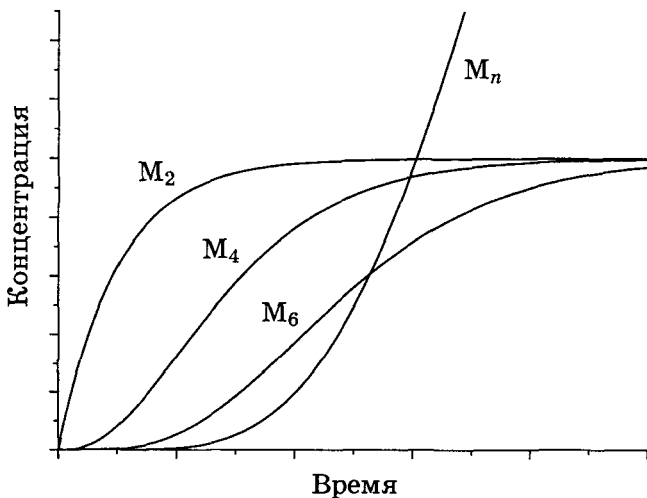
где $\tau = k[M]_0 t$.

Все концентрации монотонно возрастают и стремятся к одному и тому же пределу $[M]_0$, кроме продукта M_n , концентрация которого возрастает неограниченно и асимптотически стремится к линейной функции $k[M]_0^2 t$.

Первая и последняя кривая не имеют перегиба, так как их вторые производные всегда монотонны (у первой кривой — отрицательная, у последней — положительная), все промежуточные продукты имеют перегиб на кинетической кривой. Так, i -я кинетическая кривая имеет перегиб в тот момент, когда выполняется равенство

$$[M_i] + [M_{i-2}] = 2[M_{i-1}].$$

Это происходит при $t = \frac{i-2}{k[M]_0}$.



Как можно построить график качественно, не решая систему уравнений?

Рассмотрим первое уравнение

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k[M]_0^2 - k[M]_0[M_2]$$

с начальным условием $[M_2]_0 = 0$. Концентрация продукта M_2 не может превысить $[M]_0$, так как по мере приближения к этому значению производная стремится к 0. В любой момент времени производная положительна (так как $[M]_0 > [M]_2$), поэтому $M_2(t)$ монотонно возрастает от 0 до $[M]_0$.

Аналогично все остальные производные

$$\frac{d[M_i]}{dt} = k[M]_0[M_{i-1}] - k[M]_0[M_i]$$

в любой момент времени положительны, но с увеличением t стремятся к 0: скорость образования продукта M_i почти сравнивается со скоростью его расходования. Таким образом, концентрации всех промежуточных продуктов от M_2 до M_{n-1} стремятся к одному и тому же пределу $[M]_0$. А вот у продукта реакции M_n нет реакции расходования, а скорость образования стремится не к 0, а к постоянной величине, поэтому концентрация продукта M_n растет неограниченно и асимптотически линейно.

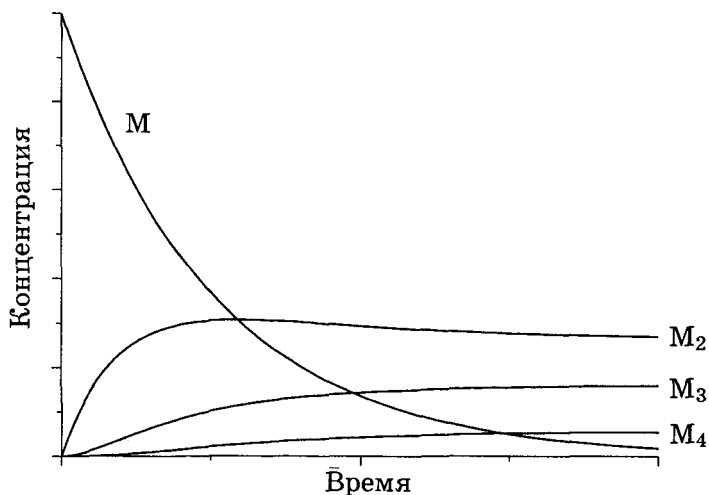
б) Система кинетических уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[M]}{dt} = -k[M]^2 - \sum_{i=2}^{n-1} k[M][M_i], \\ \dots \\ \frac{d[M_i]}{dt} = k[M][M_{i-1}] - k[M][M_i], \\ \dots \\ \frac{d[M_n]}{dt} = k[M][M_{n-1}] \end{array} \right.$$

с учетом уравнения материального баланса

$$[M] + \sum_{i=2}^n [M_i] = [M]_0$$

не имеет аналитического решения.



Качественно, по виду кинетических уравнений можно сказать, что концентрация мономера постоянно убывает, продукта — постоянно растет (гладкая ступенька), а концентрации промежуточных веществ растут и выходят на предел, который уменьшается по мере увеличения степени полимеризации.

Для этой системы можно предложить приближенное решение, справедливое с очень хорошей точностью при условии, что концентрация продукта $[M_n]$ мала. Используя уравнение материального баланса, можно преобразовать самое первое кинетическое уравнение к виду

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} &= -k[M]^2 - \sum_{i=2}^{n-1} k[M][M_i] = -k[M] \left([M] + \sum_{i=2}^{n-1} [M_i] \right) = \\ &= -k[M]([M]_0 - [M_n]) \approx -k[M][M]_0 \end{aligned}$$

с приближенным решением

$$[M] = [M]_0 \exp\{-k[M]_0 t\}$$

(на самом деле по мере накопления продукта скорость затухания величины $[M]$ будет меньше, чем экспоненциальная). Подставляя это выражение в остальные кинетические уравнения,

можно найти (например, по индукции)

$$[M] = [M]_0 e^{-\tau},$$

$$[M_2] = [M]_0 [1 + e^{-\tau} - 2e^{e^{-\tau}-1}], \quad \lim_{t \rightarrow \infty} [M_2] = 1 - \frac{2}{e},$$

$$[M_3] = [M]_0 [2 + e^{-\tau} + e^{e^{-\tau}-1} (2e^{-\tau} - 5)], \quad \lim_{t \rightarrow \infty} [M_3] = 2 - \frac{5}{e},$$

$$[M_4] = [M]_0 [3 + e^{-\tau} + e^{e^{-\tau}-1} (5e^{-\tau} - e^{-2\tau} - 8)], \quad \lim_{t \rightarrow \infty} [M_4] = 3 - \frac{8}{e},$$

$$[M_5] = [M]_0 \left[4 + e^{-\tau} + e^{e^{-\tau}-1} \left(8e^{-\tau} - \frac{5}{2}e^{-2\tau} + \frac{1}{3}e^{-3\tau} - \frac{65}{6} \right) \right],$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [M_5] = 4 - \frac{65}{6e},$$

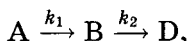
$$[M_6] = [M]_0 \left[5 + e^{-\tau} + e^{e^{-\tau}-1} \left(\frac{65}{6}e^{-\tau} - 4e^{-2\tau} + \frac{5}{6}e^{-3\tau} - \frac{1}{12}e^{-4\tau} - \frac{163}{12} \right) \right],$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} [M_6] = 5 - \frac{163}{12e},$$

где $\tau = k[M]_0 t$.

Для большинства сложных реакций кинетические уравнения можно решить только численно. В то же время, разные константы скорости, входящие в эти уравнения, обычно отличаются друг от друга на много порядков, что позволяет при решении кинетических уравнений использовать приближенные методы.

Рассмотрим в качестве примера последовательность реакций первого порядка



для которой $k_2 \gg k_1$. Учитывая соотношение между константами скорости, точное решение системы кинетических уравнений можно привести к упрощенному виду:

$$\begin{cases} [A] = a \exp\{-k_1 t\}, \\ [B] \approx a \frac{k_1}{k_2} \exp\{-k_1 t\}, \\ [D] = a - [A] - [B]. \end{cases}$$

Из этого приближенного решения следуют два важных вывода. Во-первых, зависимость от времени концентраций всех веществ определяется только одной константой скорости k_1 . Это означает, что кинетика всего процесса определяется ско-

ростью самой медленной его стадии, которая характеризуется наименьшей константой скорости.

Во-вторых, оказывается, скорость образования интермедиа В равна скорости его расщедования:

$$r_1 = k_1[A] = k_2[B] = r_2,$$

т. е. концентрация вещества В во время реакции практически не изменяется, $\frac{d[B]}{dt} \approx 0$. В этом можно убедиться и по-другому: согласно приближенному решению при $k_1 \ll k_2$ концентрация В в любой момент времени очень мала, следовательно, мала и скорость ее изменения. В этих условиях концентрацию промежуточного вещества считают *квазистационарной*. Условие квазистационарности позволяет выражать концентрацию промежуточных веществ через концентрации реагентов и тем самым упрощать кинетические уравнения. Например, для приведенной выше кинетической схемы применение *квазистационарного приближения* позволяет исключить [В] из кинетических уравнений:

$$r = \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] = k_1[A],$$

т. е. суммарная реакция имеет первый порядок по реагенту.

Применяя квазистационарное приближение для неустойчивых промежуточных продуктов, надо иметь в виду два обстоятельства. Во-первых, скорости образования и расщедования этих продуктов хотя и одинаковы, но изменяются со временем. Во-вторых, если сравнить концентрации промежуточных веществ и продуктов, рассчитанные в квазистационарном приближении, с точными значениями (см. рис. 4.6), видно, что приближение начинает хорошо работать лишь через некоторое время после начала реакции. Оценить это время можно так. В точном выражении для концентрации [В] мы пренебрегли одной экспонентой $\exp\{-k_2t\}$ по сравнению с другой, $\exp\{-k_1t\}$. Это оправдано, если экспоненты отличаются на два или более порядков:

$$\frac{\exp\{-k_2t\}}{\exp\{-k_1t\}} < 0,01,$$

откуда получаем

$$t > \frac{2 \ln(10)}{k_2 - k_1} \approx \frac{2 \ln(10)}{k_2}.$$

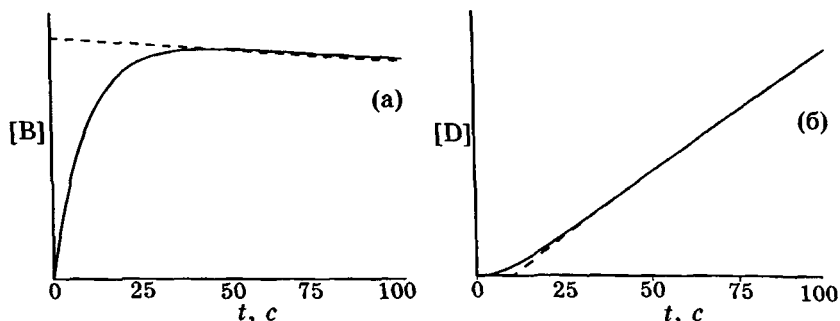
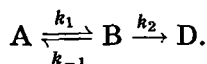


Рис. 4.6. Сравнение точных концентраций (сплошная линия) для схемы $A \rightarrow B \rightarrow D$ с приближенными (пунктир), рассчитанными из условия квазистационарности; а) промежуточное вещество В; б) продукт D. Константы скорости: $k_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 0,1 \text{ c}^{-1}$

Выражение в правой части неравенства примерно соответствует семи периодам полураспада вещества В. Именно это время является границей, за которой квазистационарное приближение имеет высокую точность.

Пример 9. Используя квазистационарное приближение, определите скорость образования продукта по схеме



Решение. Применим к промежуточному веществу В условие квазистационарности:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \approx 0,$$

откуда получаем

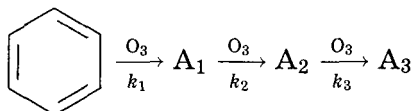
$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A].$$

Скорость образования продукта равна

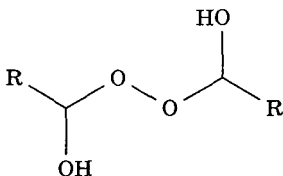
$$r = \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} [A].$$

Таким образом, мы выразили скорость реакции через концентрацию исходного вещества, установили порядок реакции (первый) и выразили эффективную константу скорости через константы скорости отдельных элементарных реакций.

Пример 10 (ВХО, 2004). Озонирование бензола. Реакцию озонирования используют в органической химии для синтеза различных классов соединений и установления строения непредельных соединений. Озонирование бензола протекает в метилхлориде при -80°C . Эту реакцию можно описать кинетической схемой:



1. Напишите структурные формулы озонидов A_1 , A_2 , A_3 . Какое вещество образуется при восстановлении A_3 цинком?
2. Другой способ получения озонидов — обезвоживание дигидроксиперекисей вида



фосфорным ангидридом. Напишите схемы получения моно-, ди- и полиозонида из указанной дигидроксиперекиси.

Одна из качественных реакций на перекисные соединения самого разнообразного строения — взаимодействие их эфирных растворов с раствором сульфата титанила в 60 %-й серной кислоте.

3. Каков аналитический сигнал и чем он обусловлен?

Рассмотрим приведенную выше кинетическую схему. Предположим, что озон взят в небольшом избытке по сравнению с суммарным уравнением.

4. а) На одном графике изобразите кривые зависимости концентраций веществ A_1 , A_2 , A_3 от времени в предположении, что $k_1 \approx k_2 \approx k_3$.

б) На одном графике изобразите зависимости концентрации вещества A_1 от времени в двух случаях: 1) $k_1 \ll k_2$; 2) $k_1 \approx k_2$.

- в) Как вы считаете, какое из двух приближений — б1) или б2) — больше соответствует действительности? Почему?

г) Выразите скорость образования вещества A_3 через концентрации озона и бензола при условии, что концентрации интермедиатов A_1 и A_2 стационарны. Чему равен общий порядок реакции?

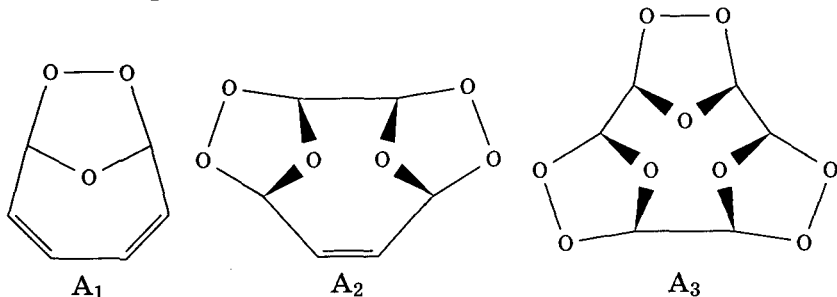
Концентрацию озона в растворе можно поддерживать постоянной, непрерывно пропуская через раствор озono-кислородную смесь. Рассмотрим кинетику реакции в этих условиях.

5. а) Выразите скорость образования вещества A_3 через концентрации озона и бензола при условии, что концентрации веществ A_1 и A_2 стационарны. Чему равен общий порядок реакции?

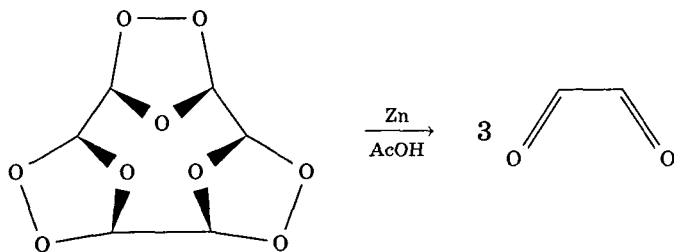
б) Во сколько раз изменится время полупревращения бензола при увеличении его начальной концентрации в 2 раза?

в) Решите кинетическое уравнение из п. 5а) и найдите зависимость концентрации продукта A_3 от времени. Начальные концентрации бензола и озона обозначьте $[C_6H_6]_0$ и $[O_3]_0$.

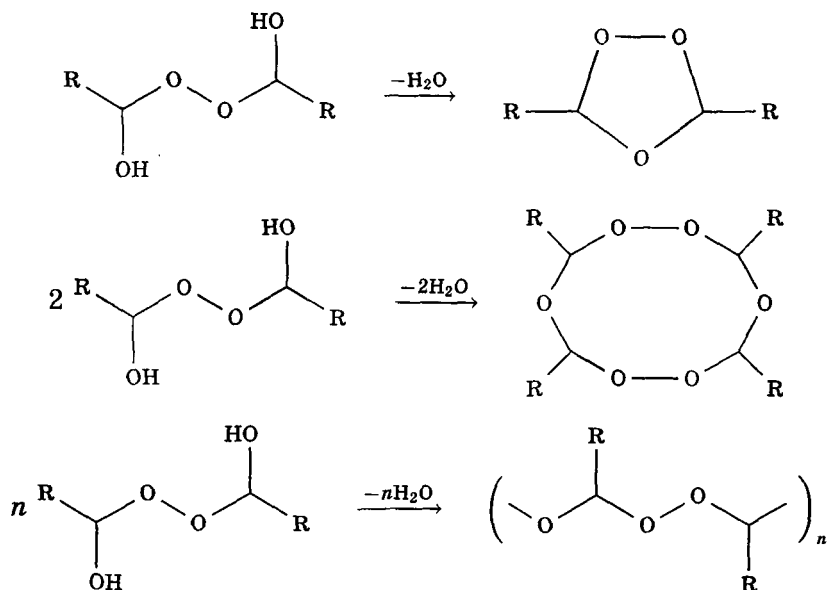
Решение. 1. Озонолиз бензола происходит последовательно по трем связям углерод—углерод:



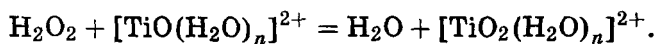
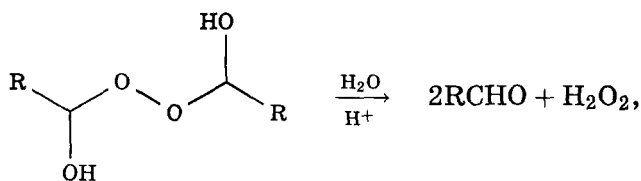
Конечный продукт A_3 представляет собой рыхлую белую массу, довольно взрывоопасную. При его восстановлении цинком образуется глиоксаль:



2.



3. Аналитический сигнал — появление оранжевого окрашивания вследствие образования катиона пероксотитанила:



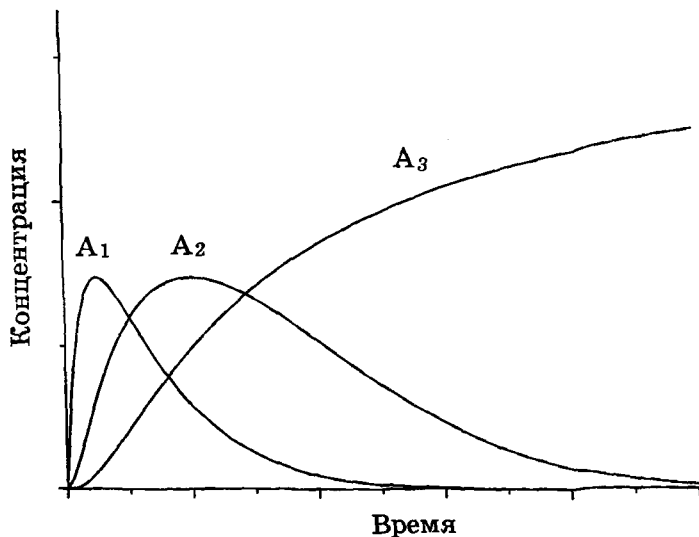
4. а) Вещество A_3 будет непрерывно накапливаться в системе, а концентрации веществ A_1 и A_2 сначала будут возрастать, а затем, достигнув максимума, спадут до нуля, так как все три реакции необратимы, а озон находится в избытке.

Из кинетической схемы следует, что скорость образования продукта имеет вид

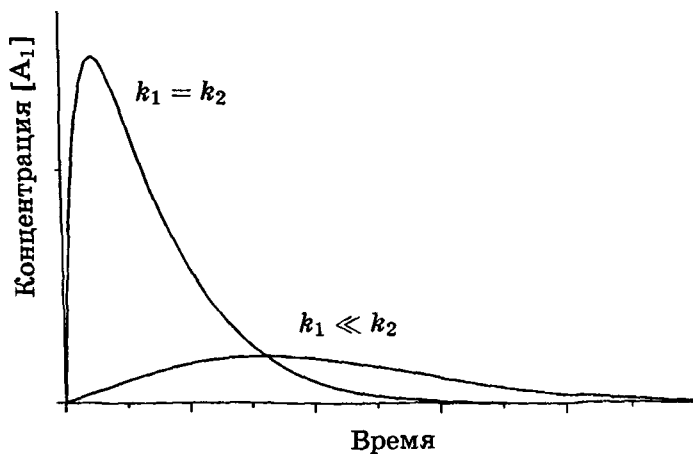
$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_3[A_2][O_3].$$

Эта величина равна нулю как в начальный момент времени, так и в конце реакции, следовательно, в какой-то промежу-

точный момент времени она имеет максимум. Наличие максимума производной $\frac{d[A_3]}{dt}$ означает, что кривая $[A_3](t)$ имеет перегиб.



б) В первом случае, когда $k_1 \ll k_2$, вещество A_1 медленно образуется и быстро расходуется, поэтому его максимальная концентрация невелика. Во втором случае, при $k_1 \approx k_2$,



скорости образования и расходования A_1 сопоставимы, поэтому максимальная концентрация достигается раньше и имеет большее значение, чем в первом случае.

в) Первая стадия озонолиза приводит к разрушению устойчивой ароматической системы, поэтому можно ожидать, что это медленный процесс и константа скорости k_1 будет намного меньше констант скорости последующих стадий. Приближение б1) больше соответствует действительности.

г) Запишем условия стационарности концентраций веществ A_1 и A_2 :

$$\begin{aligned}\frac{d[A_1]}{dt} &= k_1[C_6H_6][O_3] - k_2[A_1][O_3] = 0, \\ \frac{d[A_2]}{dt} &= k_2[A_1][O_3] - k_3[A_2][O_3] = 0.\end{aligned}$$

Эти уравнения позволяют получить простое выражение для скорости образования продукта:

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_3[A_2][O_3] = k_2[A_1][O_3] = k_1[C_6H_6][O_3].$$

Общий порядок реакции равен двум.

5. а) В условиях постоянства концентрации озона уравнение из п. 4г) сводится к следующему:

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_1[C_6H_6][O_3] = k_{эфф}[C_6H_6],$$

где $k_{эфф} = k_1[O_3]_0$. Реакция приобретает общий первый порядок.

б) Для реакций первого порядка время полупревращения реагента не зависит от начальной концентрации, так что при увеличении концентрации бензола в 2 раза оно не изменится.

в) Для того чтобы найти зависимость концентрации продукта A_3 от времени, необходимо сначала рассчитать концентрацию бензола как функцию времени. Превращение C_6H_6 в A_1 — реакция первого порядка в условиях постоянства концентрации озона:

$$\frac{d[C_6H_6]}{dt} = -k_1[C_6H_6][O_3]_0.$$

Это уравнение имеет обычное экспоненциальное решение:

$$[C_6H_6] = [C_6H_6]_0 \exp\{-k_1[O_3]_0 t\}.$$

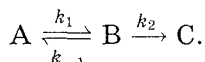
Теперь можно заметить, что в приближении стационарности концентраций A_1 и A_2 скорость расходования бензола в точности равна скорости образования продукта A_3 :

$$\frac{d[A_3]}{dt} = -\frac{d[C_6H_6]}{dt}.$$

Это означает, что в любой момент времени сумма концентраций A_3 и C_6H_6 постоянна (и равна начальной концентрации бензола). Отсюда находим концентрацию вещества A_3 :

$$[A_3] = [C_6H_6]_0 - [C_6H_6] = [C_6H_6]_0(1 - \exp\{-k_1[O_3]_0t\}).$$

Приближение квазистационарных концентраций — это основной метод анализа кинетики и механизма химических реакций. Помимо него используют *квазиравновесное приближение*, суть которого мы поясним на примере кинетической схемы, рассмотренной в примере 9:



Квазиравновесное приближение применяют в том случае, когда равновесие в обратимой реакции быстро устанавливается и медленно разрушается. Для приведенной выше схемы это означает, что $k_2 \ll k_{-1}$. Тогда концентрацию промежуточного продукта B можно выразить через константу равновесия:

$$[B] = K \cdot [A] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [A].$$

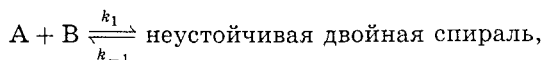
Скорость реакции равна

$$r = \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} [A]$$

Это уравнение показывает, что суммарная реакция имеет первый порядок по реагенту, причем эффективная константа скорости содержит константы скорости всех элементарных стадий.

Анализ условий применимости рассмотренных приближений показывает, что в некотором смысле они противоположны друг другу: квазистационарное приближение применимо тогда, когда промежуточное вещество распадается быстро, а квазиравновесное — когда оно распадается медленно.

Пример 11. Механизм ренатурации ДНК из двух ветвей спирали имеет вид



неустойчивая двойная спираль $\xrightarrow{k_2}$ устойчивая двойная спираль.

Предполагая, что первая стадия быстрая, а вторая медленная, выведите уравнение для скорости образования устойчивой двойной спирали и выразите общую константу скорости реакции через константы скорости элементарных стадий.

Решение. Условия задачи позволяют применить квазиравновесное приближение. Концентрация неустойчивой двойной спирали в этом приближении равна

$$[\text{неустойчивая спираль}] = K \cdot [A] \cdot [B] = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [A] \cdot [B].$$

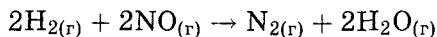
Скорость реакции определяется скоростью второй стадии:

$$r = \frac{d[\text{устойчивая спираль}]}{dt} = k_2[\text{неустойчивая спираль}] = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} \cdot [A] \cdot [B].$$

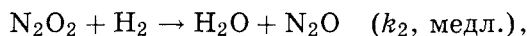
Образование устойчивой двойной спирали ДНК — реакция второго порядка с эффективной константой скорости

$$k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}.$$

Пример 12. Скорость реакции



описывается кинетическим уравнением $r = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$. Для этой реакции был предложен следующий механизм:



Совместим ли этот механизм с экспериментальным кинетическим уравнением?

Решение. В этой задаче одновременно используются два основных приближенных метода: квазиравновесный и квазистационарный. Скорость образования азота равна скорости последней реакции:

$$r = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2].$$

Оксид азота (I) N_2O медленно образуется во второй реакции и быстро расходуется в третьей, поэтому его концентрация все время мала и к нему можно применить квазистационарное приближение:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] - k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2] = 0,$$

откуда следует, что скорость образования азота равна скорости второй реакции:

$$r = k_2 \cdot [\text{N}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}_2].$$

Равновесие в реакции образования N_2O_2 устанавливается быстро, поэтому к N_2O_2 можно применить квазиравновесное приближение:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}.$$

Подставляя квазиравновесную концентрацию $[\text{N}_2\text{O}_2]$ в выражение для скорости второй реакции, находим скорость образования азота:

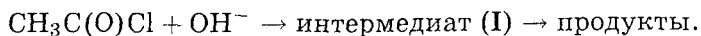
$$r = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{H}_2].$$

Это выражение полностью соответствует экспериментальному кинетическому закону с эффективной константой скорости

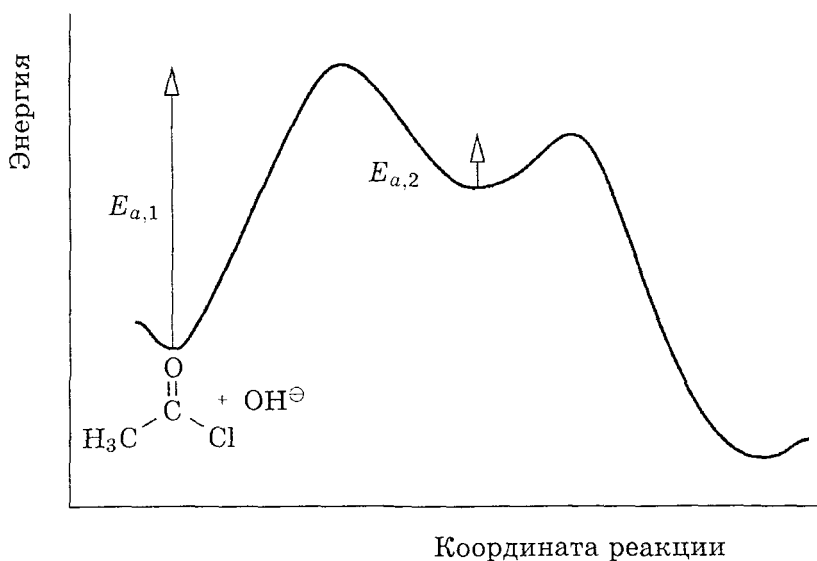
$$k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}.$$

Пример 13 (Менделеевская олимпиада, 2004). Обратная задача химической кинетики. Одна из главных задач химической кинетики — установление механизмов реакций. Эту задачу можно решить путем сопоставления кинетических данных с результатами квантовохимических расчетов энергетических поверхностей. Рассмотрим два примера.

Щелочной гидролиз ацетилхлорида — необратимая реакция, состоящая из двух элементарных процессов:

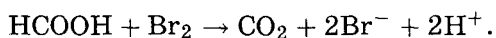


Энергетическая диаграмма этой реакции приведена на рисунке:



1. Определите структуру интермедиата и продуктов реакции.
2. На энергетической диаграмме укажите положения интермедиата (I), двух переходных состояний (ПС1 и ПС2) и продуктов реакции.
3. Определите лимитирующую стадию реакции.
4. Выведите кинетическое уравнение для данной реакции и определите ее общий порядок.
5. Как связана общая энергия активации реакции E с энергиями активации отдельных стадий (E_1 и E_2)?

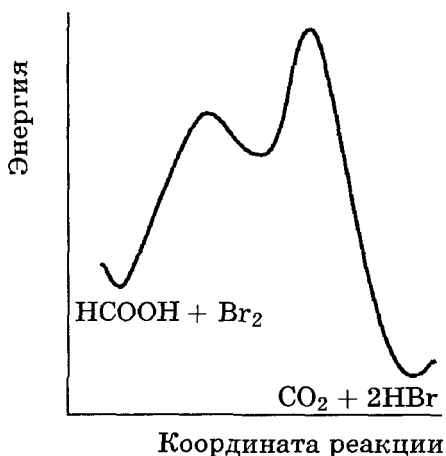
Окисление муравьиной кислоты бромом в водном растворе описывается суммарным уравнением



Кинетические исследования показали, что скорость образования продуктов (r) зависит от концентраций следующим образом:

$$r = \frac{k \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{HCOOH}]}{[\text{H}^+]}$$

Энергетическая диаграмма этой реакции имеет вид



Механизм реакции состоит из трех элементарных стадий.

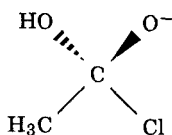
6. Чему равен общий порядок реакции?

7. Предложите механизм, согласующийся с кинетическим уравнением и с энергетической диаграммой.

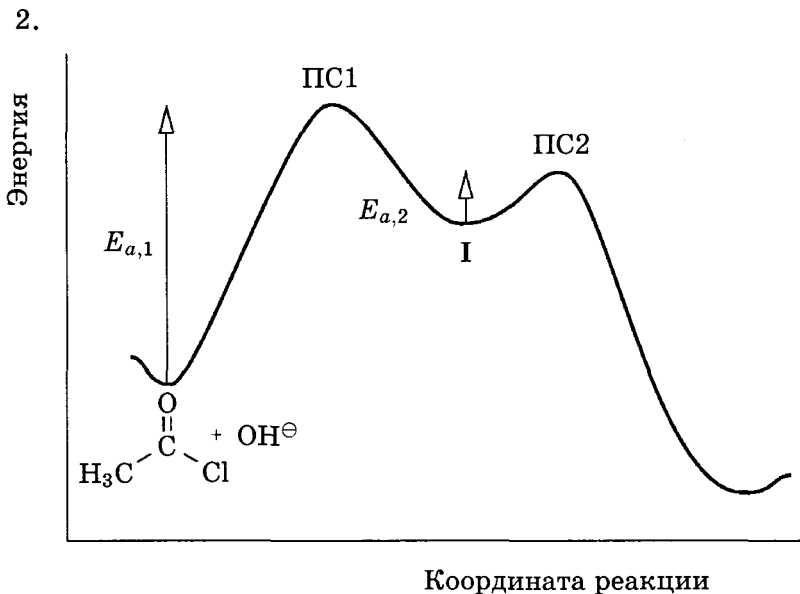
8. На основании этого механизма выведите связь между общей константой скорости k и константами скорости элементарных стадий (обозначим их k_3 , k_{-3} и k_4).

9. Как связана общая энергия активации реакции E с энергиями активации отдельных стадий (E_3 , E_{-3} и E_4)?

Решение. 1. Интермедиат —



Продукты — CH_3COOH и Cl^- .



3. Энергетический барьер на первой стадии намного больше, чем на второй, поэтому лимитирующая стадия первая.

4. Скорость реакции равна скорости лимитирующей стадии:

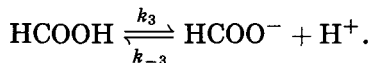
$$r = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}] \cdot [\text{OH}^-].$$

Общий порядок второй.

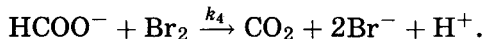
5. Общая энергия активации равна энергии активации первой стадии: $E = E_1$.

6. В числителе произведение двух концентраций, в знаменателе — одна, поэтому общий порядок реакции равен $2 - 1 = 1$.

7. Реакция начинается с обратимой диссоциации муравьиной кислоты:



Образующийся анион окисляется бромом:



Скорость образования продуктов равна

$$r = k_4 \cdot [\text{НСОО}^-] \cdot [\text{Br}_2].$$

Из энергетической диаграммы следует, что равновесие диссоциации муравьиной кислоты быстро устанавливается (маленький барьер для обратной реакции) и медленно разрушается (высокий второй барьер), поэтому концентрацию ионов НСОО^- можно определить из условия квазиравновесия:

$$k_3 \cdot [\text{НСООН}] = k_{-3} \cdot [\text{НСОО}^-] \cdot [\text{H}^+],$$

$$[\text{НСОО}^-] = \frac{k_3 \cdot [\text{НСООН}]}{k_{-3} \cdot [\text{H}^+]}$$

Подставляя это выражение в кинетическое уравнение, находим

$$r = \frac{k_4 k_3 \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{НСООН}]}{k_{-3} \cdot [\text{H}^+]}$$

Это уравнение совпадает с экспериментальным результатом.

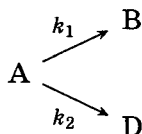
$$8. k = \frac{k_3 k_4}{k_{-3}}$$

$$9. \ln k = \ln k_3 + \ln k_4 - \ln k_{-3};$$

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left(\frac{d \ln k_3}{dT} + \frac{d \ln k_4}{dT} - \frac{d \ln k_{-3}}{dT} \right) = E_3 + E_4 - E_{-3}. \quad \square$$

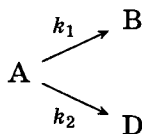
Задачи для самостоятельного решения

1. Определите периоды полупревращения веществ в параллельных реакциях первого порядка ($[\text{A}]_0 = a$, $[\text{B}]_0 = [\text{D}]_0 = 0$):



$$\text{Ответ. } \tau_{1/2}(\text{A}) = \tau_{1/2}(\text{B}) = \tau_{1/2}(\text{D}) = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2}$$

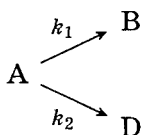
2. В параллельных реакциях первого порядка



выход вещества В равен 53 %, а время превращения вещества А на $\frac{1}{3}$ равно 40 с. Найдите k_1 и k_2 .

$$\text{Ответ. } k_1 = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}, k_2 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

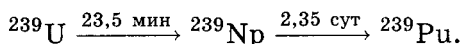
3. Покажите, что при двух параллельных реакциях



энергия активации суммарной реакции разложения вещества А связана с энергиями активации отдельных стадий следующим образом:

$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}.$$

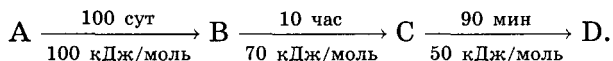
4. Уран-239 распадается по схеме



Определите индукционный период для образования плутония (т. е. время, через которое будет достигнут предел обнаружения), если начальная масса урана 10 г, а предел обнаружения плутония 10^{-7} г.

Ответ. $t = 0,058$ мин.

5. Имеется цепочка реакций первого порядка (над стрелками указаны периоды полураспада при 25°C , под стрелками — энергии активации)



В реакцию вступил 1 моль вещества А. Рассчитайте количества веществ А, В, С и D через 30 суток, если реакции проводились при температурах: а) 25°C ; б) 40°C . Найдите периоды полураспада веществ А—С при 40°C .

Ответы.

а) $n(\text{A}) = 0,812$ моль, $n(\text{B}) = 3,34 \cdot 10^{-3}$ моль,

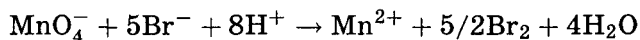
$n(\text{C}) = 5,08 \cdot 10^{-4}$ моль, $n(\text{D}) = 0,184$ моль;

б) $n(\text{A}) = 0,238$ моль, $n(\text{B}) = 1,76 \cdot 10^{-3}$ моль,

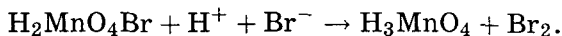
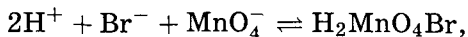
$n(\text{C}) = 3,90 \cdot 10^{-4}$ моль, $n(\text{D}) = 0,760$ моль;

периоды полураспада: 14,5 сут (А), 2,58 час (В), 34,2 мин (С).

6. Шестой порядок. Для реакции

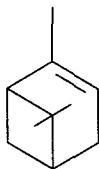


предложен следующий механизм:



При каких условиях эта реакция на начальной стадии будет иметь 6-й общий порядок?

7 (МХО, 1985, Чехословакия). Рацемизация α -пинена



происходит при температурах больше 200°C в газовой фазе. За кинетикой этого процесса можно следить, измеряя угол оптического вращения. Прямая и обратная реакции имеют первый порядок. В 1927 г. Смит получил следующие данные:

T, K	α_1	α_2	$t, \text{мин}$
490,9	32,75	18,01	579
490,9	29,51	15,59	587
503,9	30,64	8,74	371
505,4	12,95	8,05	120
510,1	23,22	6,15	216

α_1 и α_2 — углы оптического вращения в относительных единицах, t — время между двумя измерениями.

1. Чему равны константа равновесия и ΔG реакции рацемизации? Как связаны между собой константы скорости прямой и обратной реакций?

2. Запишите кинетическое уравнение для рацемизации пинена. Представьте решение этого уравнения в таком виде, который позволяет определить константу скорости рацемизации по данным об углах оптического вращения.

3. Рассчитайте константы скорости при четырех температурах, указанных в таблице.

4. Определите энергию активации по четырем точкам, используя линейную регрессию.

О т в е т ы .

1. $K = 1, \Delta G = 0, k_1 = k_{-1}$.

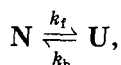
2. $\ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 2k(t_2 - t_1)$.

3.

T, K	490,9	503,9	505,4	510,1
$k \cdot 10^4, \text{мин}^{-1}$	5,3	16,9	19,8	30,7

4. 189 кДж/моль.

8 (МХО, 2005, Тайвань). Сворачивание белков. Белки существуют в двух формах — нативной (N) и денатурированной (U, от слова *unfolded*). Для описания кинетики денатурации можно использовать схему



где k_f и k_b — константы скорости прямой и обратной реакций. Прямая и обратная реакции имеют первый порядок.

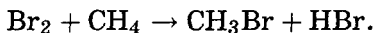
1. Укажите соотношение между константой равновесия K и константами скорости k_f и k_b .

2. Выведите кинетическое уравнение процесса, т. е. выразите $\frac{dC_U}{dt}$ через константы скорости, текущую концентрацию C_U и равновесную концентрацию $(C_U)_{\text{eq}}$.

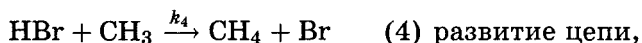
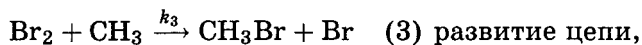
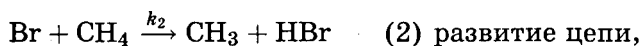
О т в е т ы . 1. $K = \frac{k_f}{k_b}$.

2. $\frac{dC_U}{dt} = (k_b + k_f)((C_U)_{\text{eq}} - C_U)$.

9. Реакция брома с метаном описывается уравнением



Для этой реакции предложен механизм



Здесь M — любая молекула, константы скорости k_3 и k_4 близки по величине. Используя квазистационарное приближение, найдите выражение для скорости образования CH_3Br как функции концентраций устойчивых веществ и всех констант скорости $k_1 - k_5$. Упростите это уравнение в начале и в конце реакции.

О т в е т.

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = \frac{k_2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{3/2} [\text{CH}_4]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} \approx \frac{k_2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{3/2} [\text{CH}_4]}{k_3 [\text{Br}_2]_0}$$

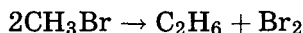
В начале реакции

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{CH}_4],$$

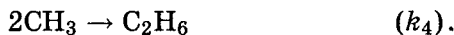
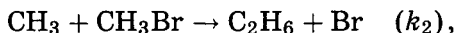
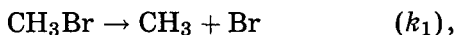
в конце —

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = \frac{k_2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{Br}_2]^{3/2} [\text{CH}_4]}{k_4 [\text{HBr}]}$$

10. Реакция разложения бромметана



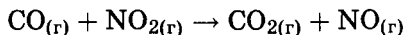
может протекать по следующему механизму:



Используя метод квазистационарных концентраций, найдите выражение для скорости образования этана.

О т в е т.
$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{Br}]^{\frac{3}{2}} + k_1 [\text{CH}_3\text{Br}].$$

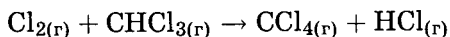
11. При низких температурах скорость реакции



описывается кинетическим уравнением $r = k[\text{NO}_2]^2$. Предложите возможный механизм для этой реакции.

О т в е т. Две стадии.

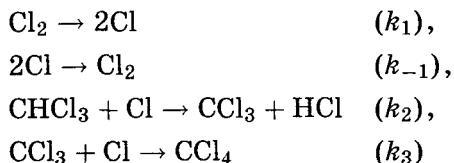
12. Скорость реакции



описывается кинетическим уравнением

$$r = k[\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}}[\text{CHCl}_3].$$

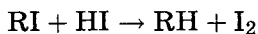
Для этой реакции был предложен механизм



Вторая и четвертая реакции быстрые, третья — медленная. Совместим ли этот механизм с экспериментальным кинетическим уравнением?

Ответ. Совместим.

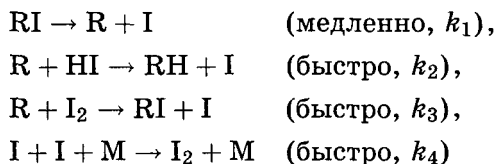
13. Реакция Бутлерова



имеет экспериментальный второй порядок:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_{\text{эксп}}[\text{RI}][\text{HI}].$$

Для этой реакции предложен следующий механизм:



(M — произвольная частица, уносящая избыток энергии, выделяющийся при рекомбинации атомов иода).

1. Напишите выражение для скорости образования молекулярного иода по этому механизму.

2. Напишите кинетические уравнения, описывающие квазистационарное приближение для этого механизма.

3. Получите выражение для скорости образования иода в квазистационарном приближении. Укажите основные этапы вывода.

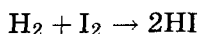
4. Совместимо ли полученное выражение с экспериментальным законом? Если нет, то какое дополнительное приближение необходимо сделать, для того чтобы данная теоретическая схема соответствовала опытным данным? Напишите полученное кинетическое уравнение.

5. Как связана экспериментальная константа скорости с константами скорости отдельных стадий? Выразите опытную энергию активации через энергии активации отдельных стадий. Чему примерно равна опытная энергия активации (с точностью ± 50 кДж/моль)?

Отвeты. 4. Совместимо, если $k_2 \approx k_3$.

5. $k = \frac{k_1}{[HI]_0}$; $E = E_1 \sim 150$ кДж/моль.

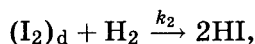
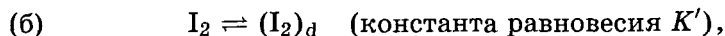
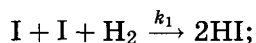
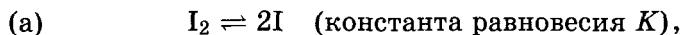
14 (МХО, 2001, Индия). Одно и то же кинетическое уравнение для химической реакции может соответствовать нескольким разным механизмам. Для реакции



экспериментальное кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{d[H_2]}{dt} = k[H_2][I_2].$$

В течение долгого времени полагали, что реакция представляется собой элементарную бимолекулярную реакцию. В настоящее время считают, что реакция может протекать по нескольким механизмам. Ниже определенной температуры предложены два альтернативных механизма:



где $(I_2)_d$ представляет распадное (несвязанное) состояние I_2 . В каждом механизме первая стадия быстрая, а вторая — медленная.

1. Покажите, что оба механизма соответствуют экспериментальному кинетическому уравнению.

В таблице приведены значения константы скорости реакции k при двух температурах:

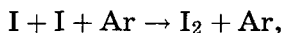
T (К)	k (л · моль ⁻¹ · с ⁻¹)
373,15	$8,74 \cdot 10^{-15}$
473,15	$9,53 \cdot 10^{-10}$

2. Определите энергию активации E_A .

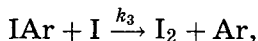
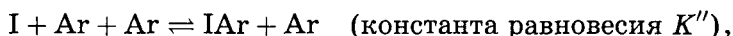
3. Энергия связи в молекуле I_2 равна $151 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Объясните, почему вторая стадия в каждом механизме является лимитирующей.

4. Изменение внутренней энергии (ΔU) в суммарной реакции равно $-8,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Определите энергию активации обратной реакции.

Энергия активации реакции бывает отрицательной. Пример — рекомбинация атомов иода в газовой фазе в присутствии аргона:



для которой энергия активации $\approx -6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Один из возможных механизмов этой реакции:



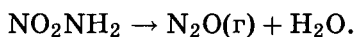
где IAr — очень слабо связанная молекула.

5. Предполагая, что вторая стадия лимитирующая, выведите кинетическое уравнение для этой реакции. Объясните, почему энергия активации для рекомбинации иода отрицательная.

Ответы. 2. $E_A = 170 \text{ кДж/моль}$.

4. $E_A = 178,2 \text{ кДж/моль}$.

15 (МХО, 1990, Париж). Нитрамид медленно разлагается в водном растворе по уравнению



Экспериментально найдено, что кинетическое уравнение имеет вид

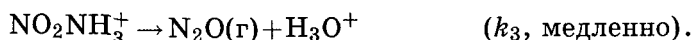
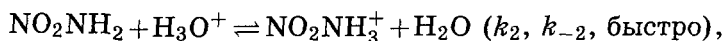
$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]},$$

1. Какой порядок имеет эта реакция в буферном растворе?
2. Для реакции предложено три механизма.

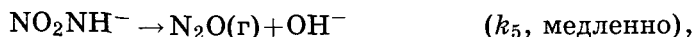
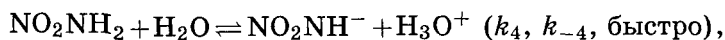
Механизм 1:



Механизм 2:



Механизм 3:



Какой из механизмов соответствует экспериментальным данным?

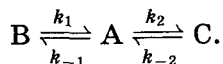
3. Выразите экспериментальную константу скорости через константы скорости отдельных стадий.

4. Покажите, что гидроксид-ионы катализируют разложение нитрамида.

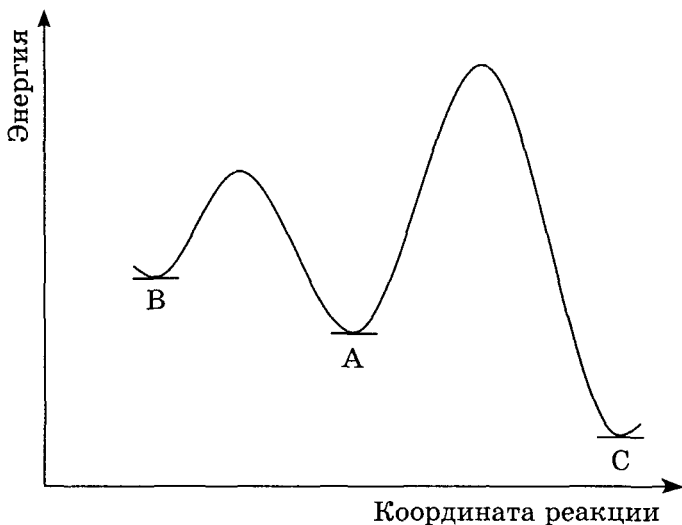
Ответы. 1. Первый.

2. Третий. 3. $k = k_4 \cdot k_5 / k_{-5}$.

16 (МХО, 2005, Тайвань). Кинетика и термодинамика. Понятие термодинамического и кинетического контроля часто используется в органическом синтезе для направления процесса по заданному пути, например в реакциях сульфирования, Дильса–Альдера, изомеризации и присоединения. Меняя условия проведения реакции, удается получить селективно любой из двух конкурирующих продуктов. Процессы такого рода обычно представляют в виде кинетической схемы, содержащей параллельные реакции. Рассмотрим, например, процесс параллельной изомеризации А в В и С:



Энергетический профиль реакции представлен на рисунке:



1. Даны константы скорости: $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0,01$, $k_2 = 0,1$ и $k_{-2} = 0,0005 \text{ мин}^{-1}$. Оцените отношение продуктов $\frac{B}{C}$ через 4 мин после начала реакции.

2. При тех же константах оцените отношение продуктов $\frac{B}{C}$ через 4 суток после начала реакции.

3. Вещество B называют кинетически контролируемым продуктом, а C — термодинамически контролируемым. Какая из реакций будет преобладать при повышении температуры?

Ответы. 1. 10. 2. $\frac{1}{2}$. 3. $A \rightleftharpoons C$.

§ 4. Катализ

Большинство практически важных химических реакций протекает в присутствии катализаторов. Катализатор — вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным, после того как химическая реакция заканчивается.

Механизм действия катализаторов состоит в том, что они образуют промежуточные соединения с исходными вещества-

ми и тем самым изменяют путь реакции, причем новый путь характеризуется другой высотой энергетического барьера, т. е. энергия активации изменяется по сравнению с некатализируемой реакцией (рис. 4.7). Если изменение энергии активации составляет $\Delta E = E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}$, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса при добавлении катализатора изменяется не сильно, то отношение констант скоростей катализируемой и некатализируемой реакций будет примерно равно:

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \sim \exp \left\{ \frac{\Delta E}{RT} \right\}.$$

Например, при $\Delta E \sim 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T = 300 \text{ К}$, скорость реакции увеличится в $9 \cdot 10^6$ раз.

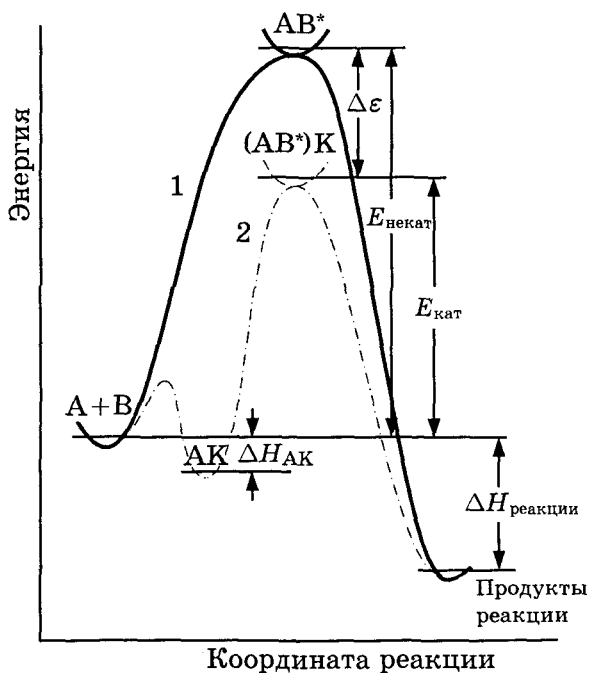
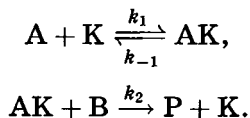


Рис. 4.7. Энергетические профили гомогенной реакции $A + B \rightarrow K$: сплошная кривая соответствует реакции без катализатора, пунктирная — каталитической реакции. Звездочки обозначают активированные комплексы. Тепловой эффект каталитической реакции такой же, как и в отсутствие катализатора

Так как изменение термодинамических функций в химических реакциях определяется только состоянием реагентов и продуктов и не зависит от промежуточных стадий (закон Гесса), катализатор не может повлиять ни на тепловой эффект реакции, ни на энергию Гиббса, ни на константу равновесия (в случае обратимой реакции). В последнем случае катализатор изменяет лишь время достижения равновесного состояния, но не его термодинамические характеристики.

В зависимости от типа катализатора различают несколько видов катализа: гомогенный, гетерогенный, ферментативный. Все они описываются одной и той же принципиальной кинетической схемой (А, В — реагенты, К — катализатор, Р — продукт(ы)):



На первой стадии катализатор обратимо связывается с одним из реагентов, образуя достаточно устойчивый интермедиат АК (обратите внимание на дополнительный минимум на энергетической кривой, рис. 4.7), который, взаимодействуя с другим реагентом, дает продукт и при этом регенерируется катализатор. При гетерогенном катализе роль К выполняет поверхность катализатора, а при ферментативном — белок.

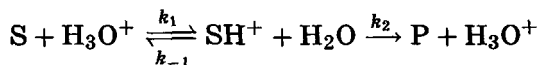
При *гомогенном катализе* реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Применение квазистационарного приближения к предложенному выше механизму катализа (при условии $k_2 \gg k_1$) приводит к следующему выражению для скорости:

$$r = \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{A}][\text{B}]}{k_{-1} + k_2 [\text{K}]} [\text{K}].$$

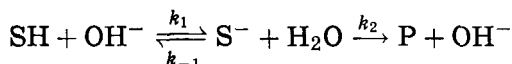
Это уравнение лежит в основе кинетики гомогенно-каталитических реакций. Из него видно, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора.

Многие гомогенные реакции катализируются кислотами или основаниями. Реакции, катализируемые ионами H^+ (H_3O^+) или OH^- , относят к специфическому кислотному или основному катализу. Простейшие механизмы этих реакций

включают обратимое взаимодействие реагента (его также называют субстратом) S с каталитической частицей и превращение образующегося комплекса в продукт P:



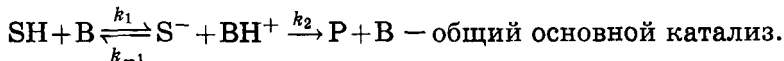
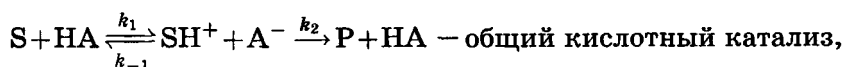
— специфический кислотный катализ,



— специфический основной катализ.

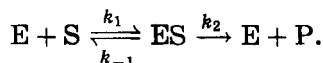
Специфический кислотный катализ характерен для реакций дегидратации спиртов и кето-енольной таутомеризации, а специфический основной катализ — для альдольной конденсации. Гидролиз сложных эфиров ускоряется как в кислой, так и в щелочной среде.

Общий кислотный или основной катализ осуществляется кислотами (НА) или основаниями (В) Бренстеда:



Ферментативный катализ. Катализаторы биологических процессов, протекающих в живых организмах, представляют собой белковые молекулы, которые называют *ферментами*, или *энзимами*.

Простейшая схема ферментативного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса фермента E с субстратом S и превращение этого комплекса в продукт реакции P:



Применим к этой схеме метод квазистационарных концентраций:

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES],$$

откуда следует, что

$$[\text{ES}] = \frac{[\text{E}][\text{S}]}{K_M},$$

где

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

— константа Михаэлиса. Теперь можно найти скорость образования продукта:

$$r = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{ES}] = \frac{k_2}{K_M}[\text{E}][\text{S}].$$

Ферментативная реакция имеет первый порядок по субстрату и первый по ферменту. Обычно скорость реакции записывают как функцию начальной, а не текущей концентрации фермента. Используя уравнение материального баланса

$$[\text{E}] + [\text{ES}] = [\text{E}]_0,$$

решение кинетического уравнения можно записать в виде *уравнения Михаэлиса—Ментен*:

$$r = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{r_{\max}[\text{S}]}{K_M + [\text{S}]},$$

где $r_{\max} = k_2 \cdot [\text{E}]_0$ — максимальная скорость реакции (при бесконечно большой концентрации субстрата). Это уравнение содержит две константы — K_M и k_2 . Константа Михаэлиса равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину максимальной скорости. Константа K_M характеризует специфичность фермента по отношению к субстрату (чем меньше константа, тем больше специфичность). Типичные значения K_M — от 10^{-6} до 10^{-2} моль · л⁻¹. Константу скорости k_2 , которая характеризует активность фермента, иногда называют числом оборотов фермента. Она равна числу молекул субстрата, которые превращаются на активном центре фермента в единицу времени, и может изменяться в пределах от 0,5 до 10^6 с⁻¹.

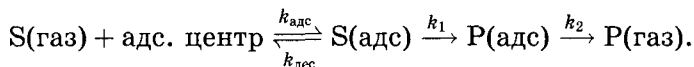
Гетерогенный катализ. В каталитических реакциях, протекающих на поверхности твердого катализатора, можно выделить пять основных стадий:

- 1) диффузия вещества к поверхности катализатора;
- 2) обратимая адсорбция вещества;

- 3) реакция на поверхности, в адсорбционном слое;
- 4) обратимая десорбция продуктов с поверхности;
- 5) диффузия продуктов реакции от поверхности в объем.

Общая скорость каталитической реакции определяется скоростью самой медленной из этих стадий.

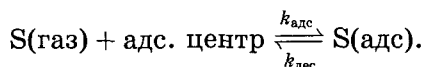
Если не рассматривать диффузию и считать, что равновесие адсорбция \rightleftharpoons десорбция устанавливается быстро, то скорость каталитической реакции определяется скоростью реакции в адсорбционном слое, где роль реагента играют свободные адсорбционные центры. Простейший механизм гетерогенного катализа описывается схемой



Согласно закону действующих масс для гетерогенной реакции

скорость реакции пропорциональна произведению степеней заполнения поверхности реагентами и свободными центрами.

Рассмотрим, например, равновесие адсорбция \rightleftharpoons десорбция, которое описывается уравнением



Скорость прямой реакции пропорциональна давлению газа и доле свободных центров θ_0 на поверхности:

$$r_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} p_S \theta_0,$$

а обратной — доле центров, занятых адсорбированными молекулами S:

$$r_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \theta_S.$$

Если на поверхности есть только молекулы S, то

$$\theta_0 + \theta_S = 1$$

и из условия равновесия $r_{\text{адс}} = r_{\text{дес}}$ следует уравнение адсорбции Ленгмюра:

$$\theta_S = \frac{K_S p_S}{1 + K_S p_S},$$

где $K_S = \frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}}$ — константа адсорбционного равновесия вещества S. Если на поверхности находится несколько веществ, уравнение Ленгмюра принимает вид

$$\theta_{S_i} = \frac{K_{S_i} p_{S_i}}{1 + \sum_k K_{S_k} p_{S_k}},$$

$$\theta_0 = 1 - \sum_k \theta_k = \frac{1}{1 + \sum_k K_{S_k} p_{S_k}}.$$

Применим эти уравнения к простейшему случаю — реакции изомеризации на поверхности гетерогенного катализатора: S(адс) → P(адс). Скорость реакции пропорциональна степени заполнения поверхности молекулами реагента:

$$r = k_1 \theta_S,$$

а степень заполнения определяется по двухкомпонентному уравнению Ленгмюра

$$\theta_S = \frac{K_S p_S}{1 + K_S p_S + K_P p_P},$$

откуда следует уравнение

$$r = \frac{k_1 K_S p_S}{1 + K_S p_S + K_P p_P}.$$

Рассмотрим предельные случаи этого кинетического уравнения. Если адсорбционная способность реагента и продукта мала,

$$K_S p_S \ll 1, \quad K_P p_P \ll 1,$$

то степень заполнения пропорциональна парциальному давлению реагента и реакция имеет первый порядок:

$$r = k_1 K_S p_S.$$

Если же адсорбционная способность продукта мала, а реагента велика, $K_P p_P \ll 1 \ll K_S p_S$, то почти вся поверхность заполнена молекулами реагента, скорость реакции постоянна:

$$r = k_1$$

и реакция имеет нулевой порядок. Этот режим соответствует максимальной загрузке катализатора.

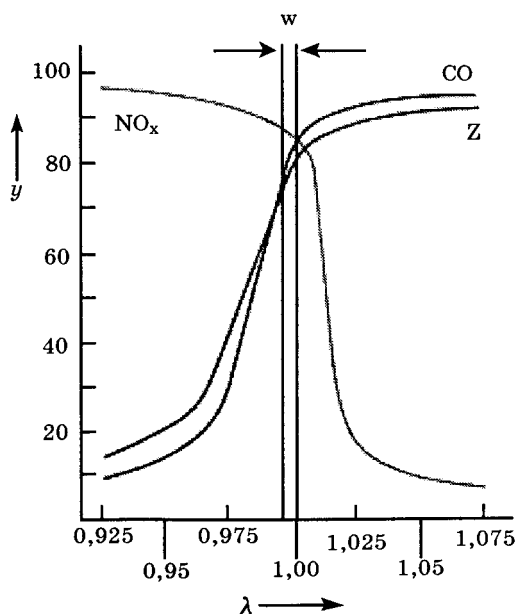
Пример 1 (МХО, 2004, Германия). Кинетика гетерогенного катализа. В выхлопных газах двигателя основными загрязнителями окружающей среды являются угарный газ, оксид азота(II) и несгоревшие углеводороды, например октан. Для того чтобы уменьшить вредные выбросы, эти продукты превращают в углекислый газ, азот и воду в трехходовом каталитическом конверторе.

1. Запишите уравнения химических реакций, протекающих в каталитическом конверторе с участием этих веществ.

Для контроля степени очистки выхлопных газов используется λ -датчик, который расположен в выхлопной трубе между двигателем и катализатором. Датчик измеряет величину λ , которая определяется так:

$$\lambda = \frac{\text{количество воздуха на входе в конвертор}}{\text{количество воздуха, необходимое для сгорания}}$$

На рисунке приведена зависимость степени конверсии (y , %) загрязнителей от величины λ (w обозначает λ -окно, z — углеводороды):



2. Используя рисунок, выберите правильный вариант для каждого утверждения.

	Истина	Ложь	Нельзя ответить
а) Если значение λ находится в λ -окне, то угарный газ и углеводороды могут быть окислены в трехходовом конверторе.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
б) При $\lambda > 1$ угарный газ и углеводороды могут быть окислены в трехходовом конвертере.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
в) При $\lambda < 0,975$ оксид азота (II) почти не восстанавливается	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Адсорбция молекул газа на твердой поверхности может быть описана простой моделью, использующей уравнение изотермы Ленгмюра:

$$\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p},$$

где θ — доля адсорбционных центров на поверхности, которые заняты молекулами газа, p — давление газа, K — константа.

Адсорбция некоторого газа при 25°C может быть описана уравнением изотермы Ленгмюра с константой

$$K = 0,85 \text{ кПа}^{-1}.$$

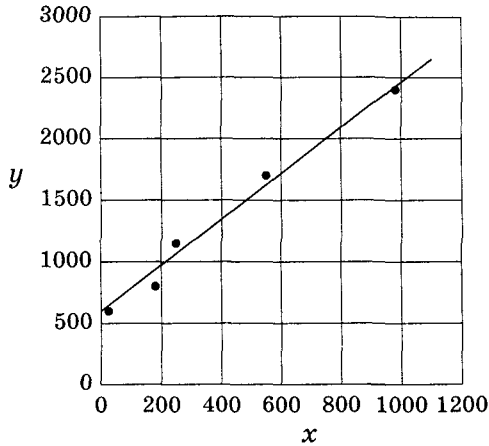
3. а) Рассчитайте долю θ поверхностных адсорбционных центров, занятых молекулами, при давлении газа $0,65 \text{ кПа}$.

б) Рассчитайте давление p , при котором 15% поверхностных адсорбционных центров будет занято молекулами газа.

в) Скорость r разложения молекул газа на поверхности твердого тела зависит от доли θ поверхностных адсорбционных центров, занятых молекулами (обратный процесс не протекает), следующим образом: $r = k\theta$.

Какой порядок имеет реакция разложения при низких и высоких давлениях газа в предположении справедливости изотермы Ленгмюра (продукты не принимайте во внимание)?

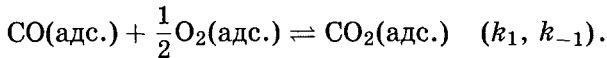
г) Результаты измерения адсорбции другого газа на поверхности металла (при 25°C) приведены на рисунке:



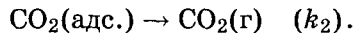
Ось x : p , Па; Ось y : pV_a^{-1} , Па · см⁻³;
 V_a — объем адсорбированного газа

Используя уравнение изотермы Ленгмюра, определите объем газа $V_{a, \max}$, необходимый для полного заполнения всех адсорбционных центров на поверхности металла, и значение константы K . *Подсказка*: считайте, что $\theta = \frac{V_a}{V_{a, \max}}$.

Каталитическое окисление СО на однородной поверхности Pd протекает следующим образом. На первой стадии адсорбированные СО и O₂ образуют адсорбированный СО₂ в результате быстрого равновесного процесса:



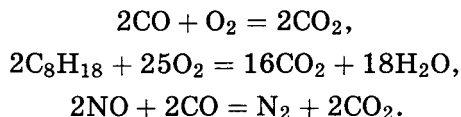
На второй, медленной стадии СО₂ необратимо десорбируется с поверхности:



4. Выведите формулу для зависимости скорости реакции образования газообразного СО₂ от парциальных давлений всех участников реакции.

Решение. 1. Угарный газ и углеводороды окисляются кислородом, а оксиды азота восстанавливаются угарным

газом:



2. При большом количестве воздуха (большом значении λ) угарный газ и углеводороды окисляются полностью, зато оксиды азота не восстанавливаются и загрязняют атмосферу. При низком значении λ картина обратная: атмосферу загрязняют CO и углеводороды. Существует некоторый оптимальный диапазон значений λ — так называемое λ -окно, в котором степень конверсии всех загрязнителей атмосферы довольно высока.

а) Из графика видно, что если значение λ близко к 1, степень конверсии угарного газа и углеводородов достаточно велика. Утверждение истинно.

б) При $\lambda > 1$ степень конверсии угарного газа и углеводородов увеличивается по сравнению с λ -окном. Утверждение истинно.

в) При $\lambda < 0,975$ степень конверсии оксида азота (II) велика, он восстанавливается почти полностью. Приведенное утверждение ложно.

3. а) Подставим значения $p = 0,65$ кПа и $K = 0,85$ кПа⁻¹ в уравнение Ленгмюра:

$$\theta = \frac{0,85 \cdot 0,65}{1 + 0,85 \cdot 0,65} = 0,36.$$

б) Найдем зависимость давления от доли занятых адсорбционных центров:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}, \\p &= \frac{\theta}{K(1 - \theta)} = \frac{0,15}{0,85 \cdot (1 - 0,15)} = 0,21 \text{ кПа}.\end{aligned}$$

в) Скорость реакции на поверхности твердого тела зависит от давления газа следующим образом:

$$r = k \cdot \theta = \frac{k \cdot K \cdot p}{1 + K \cdot p}.$$

При низких давлениях $1 + Kp \approx 1$ поэтому скорость оказывается прямо пропорциональной давлению:

$$r \approx (k \cdot K) \cdot p.$$

Реакция имеет первый порядок.

При высоких давлениях $1 + Kp \approx Kp$, и скорость перестает зависеть от давления:

$$r \approx \frac{k \cdot K \cdot p}{K \cdot p} = k.$$

Реакция имеет нулевой порядок.

г) Перепишем уравнение Ленгмюра, представив его в линейной форме и выразив долю занятых центров через объем адсорбированного газа:

$$\frac{V_a}{V_{a,\max}} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}, \quad V_{a,\max} K p = V_a + V_a K p.$$

Разделив обе части уравнения на $KV_a V_{a,\max}$, находим

$$\frac{p}{V_a} = \frac{1}{KV_{a,\max}} + \frac{p}{V_{a,\max}}.$$

Это уравнение имеет линейный вид и описывается прямой линией в координатах $\frac{p}{V_a} \div p$. Согласно уравнению тангенс угла наклона равен $\frac{1}{V_{a,\max}}$, а отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат, составляет $\frac{1}{KV_{a,\max}}$.

Прямая линия, проведенная на графике (определенная методом наименьших квадратов), описывается уравнением

$$y = 600 + 1,87x$$

($y = 600$ при $x = 0$, $y = 2470$ при $x = 1000$). Тогда

$$\frac{1}{V_{a,\max}} = 1,87 \text{ см}^{-3}, \quad V_{a,\max} = \frac{1}{1,87} = 0,53 \text{ см}^3,$$

$$\frac{1}{KV_{a,\max}} = 600 \text{ Па} \cdot \text{см}^{-3},$$

$$K = \frac{1}{600 \cdot 0,53} = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}^{-1} = 3,1 \text{ кПа}^{-1}.$$

4. Скорость образования газообразного CO_2 равна скорости самой медленной — последней стадии:

$$r = k_2 \theta_{\text{CO}_2}.$$

На первой стадии — обратимого окисления CO — скорость прямой реакции равна скорости обратной:

$$k_1\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} = k_{-1}\theta_{\text{CO}_2}.$$

Отсюда можно найти долю центров, занятых CO₂, и подставить в предыдущее уравнение:

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}.$$

Осталось выразить доли занятых центров через парциальные давления. В случае смеси газов доля адсорбционных центров, занятых молекулами *i*-го газа, описывается модифицированным уравнением Ленгмюра:

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_j K_j p_j}$$

(суммирование в знаменателе проводится по всем газам, находящимся в смеси).

Записав это уравнение для CO и O₂ и подставив его в формулу для скорости, окончательно находим зависимость скорости реакции от парциальных давлений всех участников реакции (в том числе и CO₂):

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} K_{\text{CO}} K_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^{\frac{3}{2}}}.$$

Ответы. 2. а) Истинно; б) истинно; в) ложно.

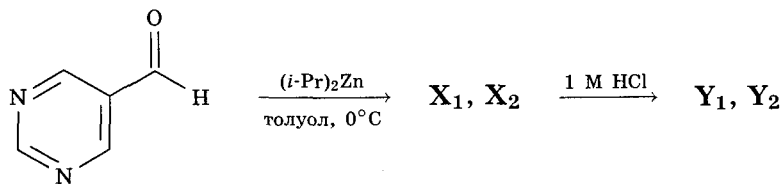
3. а) $\theta = 0,36$; б) $p = 0,21$ кПа; в) при низких давлениях — первый порядок, при высоких — нулевой; г) $V_{a,\text{max}} = 0,53$ см³, $K = 3,1 \cdot 10^{-3}$ Па⁻¹.

Особый интерес представляют автокаталитические реакции, когда образование продукта ускоряет прямую реакцию.

Пример 2 (ВХО, 2006). Хиральный автокатализ. Известно, что для природных соединений характерна хиральная асимметрия: почти все природные аминокислоты имеют L-конфигурацию, а сахара — D-конфигурацию. Для объяснения этого факта была предложена идея хирального автокатализа, согласно которой оптически активные продукты некоторых реакций могут быть катализаторами своего собственного образования.

1. Простейшая схема автокатализа описывается уравнением $A + P \rightarrow 2P$. Напишите выражение для зависимости скорости этой реакции от концентраций реагентов и изобразите (качественно) график зависимости концентрации продукта P от времени. Считайте, что в начале реакции концентрация P мала, хотя и отлична от 0.

Первая в истории реакция хирального автокатализа была открыта в начале 1990-х годов. При взаимодействии пиримидин-5-карбальдегида с диизопропилцинком в толуоле образуется смесь энантиомеров X_1 и X_2 , которая при последующем кислотном гидролизе превращается в смесь энантиомерных спиртов Y_1 и Y_2 :



2. Изобразите структурные формулы любого энантиомера X и любого энантиомера Y (без стереохимической информации).

Оказалось, что присутствие в исходной смеси небольшого количества одного из продуктов (Y_1 или Y_2) селективно ускоряет последующее образование именно этого энантиомера, что приводит к энантиомерному обогащению смеси продуктов. Если в смеси двух энантиомеров содержится x молей одного изомера и y молей другого ($x > y$), то энантиомерный избыток (ЭИ) первого изомера определяется так:

$$\text{ЭИ} = \frac{x - y}{x + y} \cdot 100\%$$

В одном из опытов к толуольному раствору, содержащему 1,2 ммоль $(i\text{-Pr})_2\text{Zn}$, 29,4 мг Y_1 и 1,1 мг Y_2 , добавили 108 мг пиримидин-5-карбальдегида и после ряда процедур выделили продукт, содержащий 120,9 мг Y_1 и 5,7 мг Y_2 .

3. Рассчитайте общий выход реакции по обоим энантиомерам (без учета исходного катализатора), а также энантиомерный избыток Y_1 :

- в исходном катализаторе,
- во всей полученной смеси,

в) во вновь образовавшемся продукте реакции, без учета исходного катализатора.

Энантиомерный избыток можно увеличить, если провести ряд последовательных синтезов, каждый раз добавляя реагенты к уже имеющимся продуктам. Предположим, что при каждом синтезе выходы обоих энантиомеров относятся друг к другу как квадраты их количеств, уже имеющихся в смеси. Пусть к катализатору, содержащему 1 ммоль смеси Y_1 и Y_2 с энантиомерным избытком вещества Y_1 20 %, каждый раз добавляют по 1 ммоль альдегида и диизопропилцинка. Считая, что реагенты количественно превращаются в продукты, определите энантиомерный избыток вещества Y_1 в смеси после:

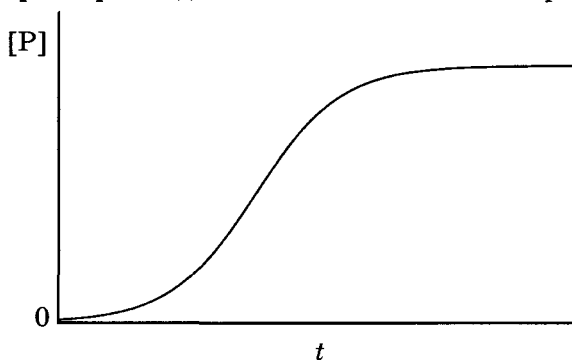
а) одной реакции, б) трех реакций.

Каждая реакция занимает около 3 суток. Сколько примерно времени потребуется, чтобы увеличить энантиомерный избыток до 99 %?

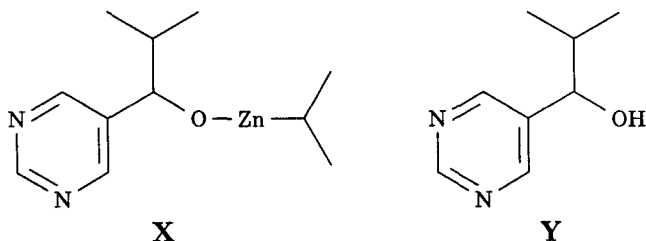
Решение. 1. По закону действующих масс скорость элементарной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:

$$r = k[A][P].$$

В начале реакции, когда мало продукта P , и в конце, когда мало реагента A , скорость реакции близка к нулю. Максимальное значение скорости автокаталитической реакции достигается где-то в середине процесса, когда продукта P уже много, а продукт A еще израсходован не полностью. Таким образом, кривая зависимости концентрации продукта от времени имеет перегиб, характерный для автокаталитических процессов:



2. Аналогично реактиву Гриньяра диизопропилцинк присоединяется по карбонильной группе. При последующем гидролизе образуется вторичный спирт:



3. В результате реакции образовалось

$$120,9 + 5,7 - (29,4 + 1,1) = 96,1 \text{ мг спиртов Y,}$$

что соответствует

$$\frac{96,1}{152} = 0,63 \text{ ммоль.}$$

В реакцию вступило 1,2 ммоль диизопропилцинка и 1,0 ммоль (108 мг) альдегида; в недостатке — альдегид. Общий выход спиртов Y составляет

$$\frac{0,63}{1} = 0,63, \text{ или } 63 \%.$$

Энантиомерный избыток можно рассчитывать не только по молям, но и по массе, так как Y₁ и Y₂ — изомеры:

а) ЭИ = $\frac{29,4 - 1,1}{29,4 + 1,1} = 0,928 = 92,8 \%$;

б) ЭИ = $\frac{120,9 - 5,7}{120,9 + 5,7} = 0,910 = 91,0 \%$;

в) массы вновь образовавшихся спиртов составляют

$$120,9 - 29,4 = 91,5 \text{ мг Y}_1;$$

$$5,7 - 1,1 = 4,6 \text{ г Y}_2;$$

$$\text{ЭИ} = \frac{91,5 - 4,6}{91,5 + 4,6} = 0,904 = 90,4 \%.$$

4. Пусть в исходной смеси содержалось x ммоль продукта Y₁ и $(1 - x)$ ммоль продукта Y₂. По условию

$$\frac{x - (1 - x)}{x + (1 - x)} = 0,40,$$

откуда получаем $x = 0,70$, $1 - x = 0,30$

В первой реакции получится $\frac{0,70^2}{0,70^2 + 0,30^2} = 0,84$ ммоль продукта Y_1 и $(1 - 0,84) = 0,16$ ммоль продукта Y_2 , что с учетом катализатора составит 1,54 ммоль продукта Y_1 и 0,46 ммоль продукта Y_2 . Энантиомерный избыток увеличится до

$$\frac{1,54 - 0,46}{1,54 + 0,46} = 0,54 = 54\%.$$

К сожалению, общей формулы для ЭИ после n реакций не существует, поэтому используем численные расчеты, результаты которых представим в виде таблицы:

Номер реакции	Было до реакции, ммоль		Образовалось, ммоль		Стало, ммоль		ЭИ Y_1 , %
	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2	
2	1,54	0,46	$\frac{1,54^2}{1,54^2 + 0,46^2} = 0,92$	$1 - 0,92 = 0,08$	2,46	0,54	64
3	2,46	0,54	$\frac{2,46^2}{2,46^2 + 0,54^2} = 0,954$	$1 - 0,954 = 0,046$	3,41	0,59	71
4	3,41	0,59	$\frac{3,41^2}{3,41^2 + 0,59^2} = 0,97$	$1 - 0,97 = 0,03$	4,38	0,62	75
5	4,38	0,62	$\frac{4,38^2}{4,38^2 + 0,62^2} = 0,98$	$1 - 0,98 = 0,02$	5,36	0,64	79
6	5,36	0,64	$\frac{5,36^2}{5,36^2 + 0,64^2} = 0,99$	$1 - 0,99 = 0,01$	6,35	0,65	81

Начиная с 7-й реакции изомер Y_2 уже практически не образуется, поэтому на каждой стадии в смесь продуктов добавляется по 1 ммольу Y_1 . Его общее количество в смеси с ЭИ = 0,99 можно найти из уравнения

$$\frac{y - 0,65}{y + 0,65} = 0,99,$$

из которого следует, что $y = 129,35$ ммоль. Для достижения такого количества потребуется 130 реакций, что занимает $130 \cdot 3 = 390$ суток, т. е. примерно один год. Для сравнения: биохимическая эволюция длится сотни миллионов лет.

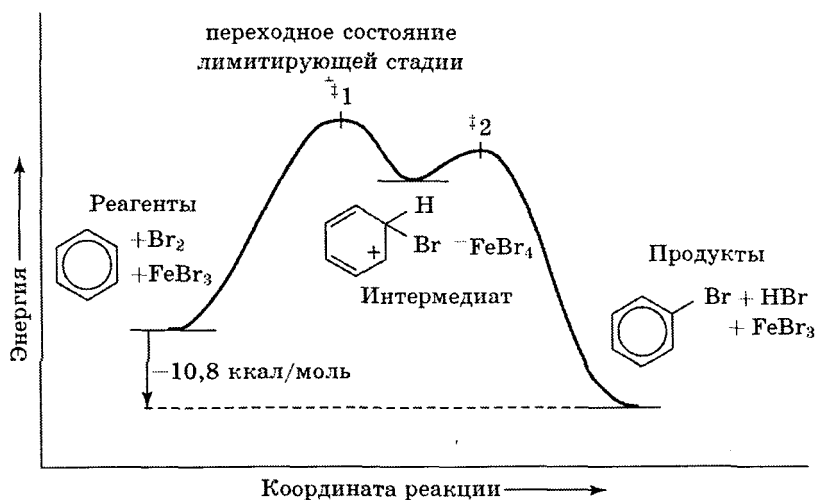
Отвeты.

3. Выход — 63 %; ЭИ: а) 92,8 %; б) 91,0 %; в) 90,4 %.

4. а) 54 %; б) 71 %; один год.

Задачи для самостоятельного решения

1. Энергетическая диаграмма каталитического бромирования бензола имеет следующий вид:



Какое приближение — квазистационарное или квазиравновесное — надо применять в этом случае? Выведите кинетическое уравнение для скорости образования бромбензола.

Отвeт. $r = k_1[C_6H_6][Br_2]$.

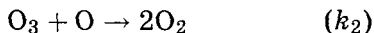
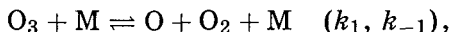
2 (МГУ, 2005). Реакция превращения аденозинтрифосфата (АТФ) в аденозиндифосфат (АДФ)



может катализироваться кислотой или ферментом. Скорость реакции, протекающей при 30°C в присутствии фермента, в $8,26 \cdot 10^7$ раз выше, чем в присутствии кислоты. Определите энергию активации реакции, катализируемой кислотой, если для ферментативной реакции энергия активации равна 43,9 кДж/моль.

Отвeт. 89,8 кДж/моль.

3 (МХО, 2005, Тайвань). Кинетика разложения озона. Распад озона в смеси озон-кислород ($2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$) описывается механизмом



(M — любая частица). Считая, что скорость образования атомов кислорода равна скорости их расходования, выведите выражение для скорости разложения озона через концентрации устойчивых частиц: а) в начале реакции, когда в газовой фазе находится чистый озон, б) в конце реакции, когда озона мало. В обоих случаях определите общий порядок и порядок по озону. Изобразите энергетическую кривую этой реакции, если известно, что $k_2 \gg k_{-1} \gg k_1$.

Распад озона катализируется атомами хлора. Предложите двухстадийный последовательный механизм для этого процесса.

Отв еты.

Общее выражение для скорости:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2[\text{M}]}{k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]};$$

а) $n_{\text{O}_3} = 1$, $n_{\text{общ}} = 2$;

б) $n_{\text{O}_3} = 2$, $n_{\text{общ}} = 1$.

График имеет два горба и один минимум между ними: первый максимум — большой, второй — маленький, суммарный тепловой эффект заметно больше 0 (энергия продуктов — намного меньше, чем реагентов).

4 (МХО, 2004, Германия). В начале прошлого века этилен — бесцветный газ — считался экзотическим веществом, не имеющим практического значения. В современном мире производятся огромные количества этилена: в Германии в 2001 г. было получено 60 кг этилена на душу населения. Для превращения этилена в этан используют различные катализаторы. Если в качестве катализатора взять оксид цинка, реакция протекает так медленно, что можно исследовать ее механизм. В таблице далее изображены отдельные стадии этого процесса (заряды и стехиометрические коэффициенты везде далее опущены).

1. Расположите эти стадии в правильном порядке, указав номер каждой из них.

№		№	
	$\text{H} \text{ --- } \text{H}$ $\cdots \text{--- O} \cdots \text{--- Zn} \cdots \text{--- O} \cdots$		$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 \\ \downarrow \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \cdots \text{--- O} \cdots \text{--- Zn} \cdots \text{--- O} \cdots \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \cdots \text{--- O} \cdots \text{--- Zn} \cdots \text{--- O} \cdots \end{array}$		$\text{H}_3\text{C} \text{ --- } \text{CH}_3$ $\cdots \text{--- O} \cdots \text{--- Zn} \cdots \text{--- O} \cdots$
	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \cdots \text{--- O} \cdots \text{--- Zn} \cdots \text{--- O} \cdots \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \cdots \text{--- O} \cdots \text{--- Zn} \cdots \text{--- O} \cdots \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \cdots \text{--- O} \cdots \text{--- Zn} \cdots \text{--- O} \cdots \end{array}$		

Пусть $\theta(\text{H})$ обозначает долю активных центров на поверхности, занятых атомами водорода, $\theta(\text{C}_2\text{H}_4)$ и $\theta(\text{C}_2\text{H}_5)$ — аналогичную величину для молекул этилена и адсорбированного интермедиата.

2. Какое из приведенных кинетических уравнений правильно описывает данный процесс, если лимитирующая стадия — гидрирование адсорбированного интермедиата:

$$r = k \cdot \theta(\text{H}),$$

$$r = k \cdot \theta(\text{C}_2\text{H}_4),$$

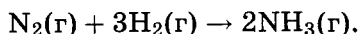
$$r = k \cdot \theta(\text{H}) \cdot \theta(\text{C}_2\text{H}_4),$$

$$r = k \cdot \theta(\text{H}) \cdot \theta(\text{C}_2\text{H}_5)?$$

5 (МХО, 2006, Корея). Катализаторы для синтеза аммиака. Аммиак является источником азота для синтеза практически всех азотсодержащих соединений, например аминокислот, азотных удобрений и нитросоединений (тринитротолуол и т. п.). Мировое производство аммиака составляет более 100 миллионов тонн (больше — только у серной кислоты). Однако природное производство аммиака еще больше.

Главная проблема при синтезе аммиака из простых веществ — большая энергия связи в молекуле N_2 , для разрыва которой необходимы специальные условия или использование катализатора. В начале XIX века был разработан метод Габера—Боша — синтез при высоких давлении и температуре, который применяется в химической промышленности и по сей день. За свои заслуги Габер и Бош получили Нобелевские премии по химии в 1918 и 1931 годах соответственно.

1. Рассмотрим реакцию синтеза с термодинамической точки зрения. Рассчитайте стандартное изменение энтропии в реакции



Стандартные энтропии веществ N_2 , H_2 и NH_3 составляют 191,6, 130,7 и 192,5 Дж/(моль · К) соответственно. Увеличивается или уменьшается энтропия системы в ходе реакции? Если уменьшается, то в каком случае реакция будет протекать самопроизвольно?

2. Для того чтобы убедиться, что образование аммиака — реакция экзотермическая, сравним ее с аналогичной реакцией соединения водорода и кислорода. Экзотермическая или эндотермическая последняя реакция? Сопоставьте веществам их энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$ в кДж/моль):

$$H_2O_{(r)} \quad -46,11,$$

$$HF_{(r)} \quad -41,82,$$

$$NH_{3(r)} \quad -271,1.$$

3. Используя выбранное значение $\Delta_f H^\circ$, рассчитайте суммарное изменение энтропии системы и окружающей среды в реакции синтеза аммиака при 25°C.

4. Другой важный аспект — скорость протекания химической реакции. Лимитирующей стадией рассматриваемой реакции является атомизация азота. Считая, что энергия активации этой реакции равна энергии связи (940 кДж/моль), а предэкспоненциальный множитель

$$A = 10^{13} \text{ с}^{-1},$$

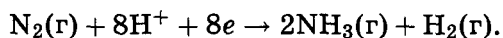
рассчитайте константу скорости при 800°C, используя уравнение Аррениуса. Рассчитайте константу скорости, если энергия активации уменьшается в присутствии катализатора в 2 раза.

Химическая промышленность использует огромные количества катализаторов. Заводу, производящему 1 000 тонн аммиака в день, требуется 100 тонн катализатора. Кроме катализаторов на основе железа, используемых со времен Габера и Боша, также используются рутениевые катализаторы. Изучается возможность использования комплексных соединений металлов для гомогенного катализа синтеза аммиака в растворе.

5. При гетерогенном катализе реакция происходит на поверхности катализатора и ее скорость зависит от площади поверхности. Рассчитайте число молей азота, адсорбированного 1 кг высокодисперсного железа, считая его состоящим из кубиков с ребром 1 мкм, способных адсорбировать всей поверхностью. Плотность железа 7,86 г/см³, а площадь, занимаемая молекулой азота, — 0,16 нм².

6. Сколько азота может присоединить 1 кг растворимого гомогенного катализатора с молярной массой 500 г/моль? Считайте, что молекула катализатора связывает одну молекулу азота. Сравните результат с ответом на вопрос 5.

7. В то время как в промышленности аммиак синтезируют при высоких давлениях и температуре, в природе тот же процесс происходит при атмосферном давлении азота 0,8 атм. Ферменты, катализирующие этот процесс (нитрогеназы), представляют собой белки с кофакторами, содержащими железо или молибден. Синтез аммиака представляет собой реакцию переноса электрона:



Энергия, необходимая для этой реакции, выделяется при гидролизе 16 молекул АТФ до АДФ. Энергетический эффект гидролиза АТФ составляет 30,5 кДж/моль. Рассчитайте энергию, необходимую для ферментативного синтеза 1 моля аммиака (в промышленности на это тратится 400 кДж).

Отвeты.

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1. -198,7 Дж/К. | 5. $7,92 \cdot 10^{-3}$ моль. |
| 3. +111 Дж/К. | 6. 2 моль. |
| 4. $1,73 \cdot 10^{-33}$ с ⁻¹ ,
$1,32 \cdot 10^{-10}$ с ⁻¹ . | 7. 244 кДж. |

6. Гидролиз ацетилхолина катализируется ферментом ацетилхолинэстеразой, число оборотов которой составляет 25 000 с⁻¹. Сколько времени потребуется ферменту для расщепления одной молекулы ацетилхолина?

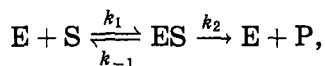
Отвeт. $4 \cdot 10^{-5}$ с.

7. Изобразите график зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата. Как по графику определить константу Михаэлиса?

8. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна 0,035 моль · л⁻¹. Скорость реакции при концентрации субстрата 0,110 моль · л⁻¹ равна $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹ · с⁻¹. Найдите максимальную скорость этой реакции.

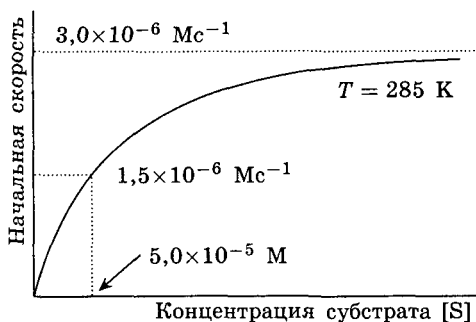
Отвeт. $v_{\max} = 1,52 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹ · с⁻¹.

9 (МХО, 2001, Индия). Ферменты играют ключевую роль во многих химических реакциях в живых организмах. Некоторые ферментативные реакции можно описать простым механизмом Михаэлиса—Ментен:



где E обозначает фермент, S — субстрат, на который действует фермент, а P — конечный продукт реакции. Предположим, что вторая стадия необратима, а равновесие на первой стадии устанавливается очень быстро.

1. В эксперименте начальную скорость (образования P) определяли при различных концентрациях субстрата, поддерживая общую концентрацию фермента постоянной и равной $1,5 \cdot 10^{-9}$ М. При этом получили следующую зависимость.



При малых $[S]$ зависимость линейная, а при больших $[S]$ она стремится к постоянному значению. Покажите, что эти свойства соответствуют механизму Михаэлиса–Ментен. (Используйте приближение стационарных концентраций для промежуточного комплекса.)

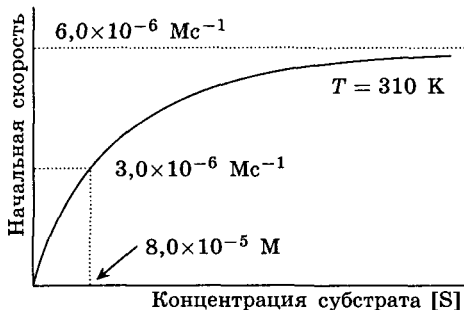
2. Определите константу скорости k_2 для второй стадии.

3. На базе механизма Михаэлиса–Ментен предскажите начальную скорость реакции при концентрации субстрата

$$[S] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

4. Определите константу равновесия образования фермент-субстратного комплекса ES .

Описанный эксперимент, который был проведен при 285 K , повторили при другой температуре (310 K) с той же самой общей концентрацией фермента и получили аналогичную кривую:



5. Определите энергию активации превращения ES в E и P.

Интересное приложение ферментативного катализа состоит в том, что ферменты инактивируют антибиотики. Так, антибиотик пенициллин инактивируется ферментом пенициллиназой, выделяемым некоторыми бактериями. Этот фермент имеет один активный центр. Предположим для простоты, что данная реакция описывается константами скорости, определенными выше. Допустим также, что доза 3 мкмоль антибиотика вызывает выделение $2,0 \cdot 10^{-6}$ мкмоль фермента в 1,00 мл бактериальной суспензии.

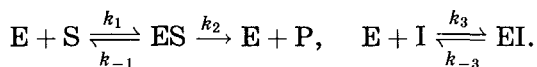
6. Определите долю фермента, которая связывается с субстратом (пенициллином) на начальной стадии реакции.

7. Найдите время, необходимое для инактивации 50 %-й дозы антибиотика.

Предположим, что для управления инактивацией пенициллина введено вещество, которое имеет похожую на пенициллин структуру и может занимать активный центр фермента, однако не обладает биологической активностью. Это приводит к ингибированию ферментативной реакции. Степень ингибирования определяется следующим образом:

$$i = 1 - \frac{r}{r_0},$$

где r и r_0 — начальные скорости ингибируемой и неингибируемой реакции соответственно. Рассмотрим следующий механизм ингибирования:



8. Покажите, что степень ингибирования понижается с увеличением концентрации субстрата (при постоянной концентрации ингибитора) и ингибитор становится неэффективным при больших концентрациях субстрата. (Такой механизм ингибирования называют конкурентным.)

9. При низкой концентрации субстрата пенициллина определите, какая концентрация ингибитора вызовет понижение скорости инактивации пенициллина в 4 раза. Константа диссоциации комплекса «фермент-ингибитор» равна $5,0 \cdot 10^{-5}$.

О т в е т ы.

$$2. k_2 = 2,0 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}.$$

$$6. 0,98.$$

$$3. r_0 = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$7. 384 \text{ с}.$$

$$4. K = 2,0 \cdot 10^{-5}.$$

$$9. [I] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

$$5. E = 20,4 \text{ кДж/моль}.$$

10. Автокаталитическая реакция описывается уравнением $A + P \rightarrow 2P$ с начальными концентрациями a и p соответственно ($p > 0$).

1. Напишите кинетическое уравнение для скорости образования продукта P .

2. Не решая кинетического уравнения, постройте график зависимости концентрации продукта от времени. На графике укажите значения начальной и конечной концентраций. Рассмотрите два случая: 1) $a > p$, 2) $a < p$.

3. Не решая кинетического уравнения, постройте график зависимости скорости реакции от времени. На графике укажите значения начальной и конечной скоростей. Рассмотрите два случая: 1) $a > p$, 2) $a < p$.

§ 5. Фотохимия

Многие химические реакции, которые невозможны в обычных условиях, могут протекать при облучении. Энергия одного кванта излучения связана с длиной волны λ соотношением

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

где ν — частота излучения, h — постоянная Планка, c — скорость света. В спектроскопии и в атомной физике в качестве единиц энергии используют «обратные сантиметры», см^{-1} . Энергия излучения, выраженная в обратных сантиметрах, связана с длиной волны соотношением

$$E = \frac{1}{\lambda}.$$

Для возбуждения большинства фотохимических реакций применяют видимое или УФ-излучение.

Согласно первому (хронологически) закону фотохимии фотохимическое превращение может происходить только под действием того света, который поглощается веществом. Второй закон фотохимии сформулировали Штарк и Эйнштейн:

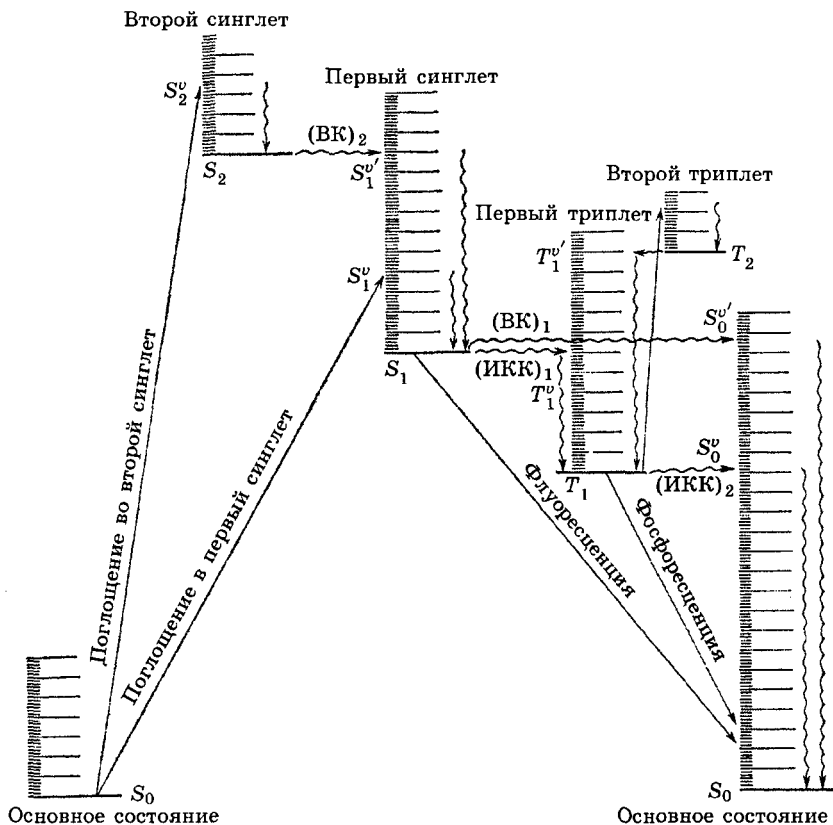
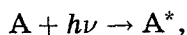


Рис. 4.8. Электронные состояния и первичные фотофизические процессы в органической молекуле; S — синглетные, T — триплетные состояния молекулы, v и v' обозначают колебательные состояния. BK — внутренняя конверсия, ИКК — интеркомбинационная конверсия

каждый поглощенный фотон вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы. Этот закон нарушается в сильных световых полях, где происходят многоквантовые процессы и одна молекула может поглотить несколько квантов излучения.

При поглощении видимого или УФ-света молекула переходит в возбужденное электронное состояние:



где с ней могут происходить дальнейшие превращения — первичные фотофизические (рис. 4.8) и фотохимические процессы.

Фотофизические процессы — это переходы между различными энергетическими состояниями молекулы, при которых она не разрушается и не превращается в другие молекулы. Среди электронных состояний органических молекул обычно выделяют синглетные (с нулевым спином, все электроны спаренные) и триплетные (с единичным спином).

1. Колебательная релаксация — это безызлучательный процесс, при котором избыточная колебательная энергия рассеивается по всем возможным колебаниям в данном электронном состоянии. Колебательная релаксация происходит очень быстро, за время 10^{-11} – 10^{-12} с.

2. Флуоресценция — излучательный переход между состояниями одной и той же мультиплетности, например синглет-синглет. При испускании света молекула возвращается в исходное электронное состояние:



Частота испускаемого света не превышает частоту поглощаемого в первичном процессе света: $\nu_f \leq \nu$. Время жизни первого синглетного состояния, из которого происходит флуоресценция, составляет обычно 10^{-8} – 10^{-9} с.

3. Внутренняя конверсия — безызлучательный переход между электронными состояниями одинаковой мультиплетности: S–S или T–T.

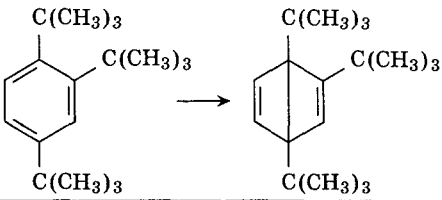
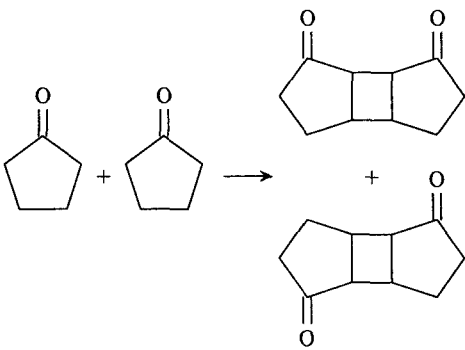
4. Интеркомбинационная конверсия — безызлучательный переход между электронными состояниями разной мультиплетности, например S–T.

5. Фосфоресценция — излучательный переход между состояниями разной мультиплетности, T–S. Испускание света происходит с некоторой задержкой по времени, которая необходима для того, чтобы молекула за счет безызлучательных процессов перешла в триплетное состояние. Триплетные состояния живут гораздо дольше, чем синглетные: время жизни составляет 10^{-6} – 10^2 с.

В возбужденном электронном состоянии молекулы могут испытывать и разнообразные химические превращения. Ос-

Таблица 4.1

Первичные фотохимические реакции

Название	Пример
Диссоциация на радикалы	$RCHO \rightarrow R + CHO$
Диссоциация на молекулы	$RCHO \rightarrow RH + CO$
Внутримолекулярная перегруппировка	
Изомеризация	$цис\text{-}RCH = CHR \rightarrow транс\text{-}RCH = CHR$
Отрыв атома водорода	$(C_6H_5)_2CO + RH \rightarrow (C_6H_5)_2COH + R$
Димеризация	
Ионизация	$A^* \rightarrow A^+ + e$
Внешний перенос электрона	$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + e$
Внутренний перенос электрона	Реакции типа $DA \rightarrow D^+A^-$ (D – донор, A – акцептор электрона)

новные типы первичных фотохимических процессов перечислены в табл. 4.1.

Пример 1 (Сорос, 2001). Механизм фотораспада неорганического кластера $Mn_2(CO)_{10}$ под действием лазерных им-

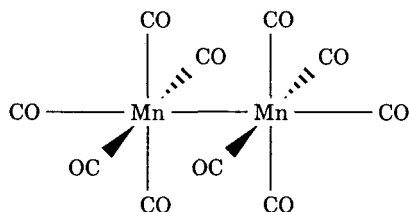
пульсов изучали с помощью масс-спектрометрии. В продуктах распада были обнаружены частицы с молекулярными массами 55, 110, 195, 362 и др.

1. Напишите структурную формулу $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Mn в этом соединении шестивалентен). Назовите это соединение.

2. Напишите уравнения элементарных реакций распада.

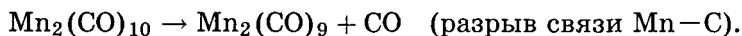
3. Оцените время распада кластера на две половины, если энергия связи Mn—Mn равна 36 ккал/моль, энергия лазерного импульса равна 54 ккал/моль. Считается, что вся избыточная энергия переходит в кинетическую энергию фрагментов. Реакцию можно считать законченной, если расстояние между фрагментами превышает 0,3 нм.

Решение. 1. Кластер $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ состоит из двух фрагментов $\text{Mn}(\text{CO})_5$, соединенных связью Mn—Mn:



При такой конфигурации выполняется правило 18 электронов: каждый атом марганца имеет 7 собственных валентных электронов, один электрон от другого атома и десять электронов от молекул CO (5 электронных пар), всего 18.

2. Молекулярным массам 55, 110, 195, 362 соответствуют частицы Mn, Mn_2 , $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$. Последние две частицы — продукты конкурирующих элементарных реакций:



Частицы Mn и Mn_2 — конечные продукты разложения $\text{Mn}(\text{CO})_5$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$.

3. Энергия лазерного импульса расходуется на разрыв связи Mn—Mn и кинетическую энергию продуктов реакции — мо-

лекул $\text{Mn}(\text{CO})_5$:

$$E = E_{\text{св}} + \frac{MV^2}{2},$$

где

$$M = 0,195 \text{ кг/моль}$$

— молярная масса фрагмента $\text{Mn}(\text{CO})_5$, V — его скорость относительно другого фрагмента. Отсюда находим скорость:

$$V = \sqrt{\frac{2(E - E_{\text{св}})}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 4,184 \cdot (54\,000 - 36\,000)}{0,195}} = 880 \text{ м/с}$$

(1 ккал = 4,184 кДж). Расстояние 0,3 нм этот фрагмент проходит за

$$t = \frac{0,3 \cdot 10^{-9}}{880} = 3,4 \cdot 10^{-13} \text{ с} = 340 \text{ фс}$$

(1 фс = 10^{-15} с).

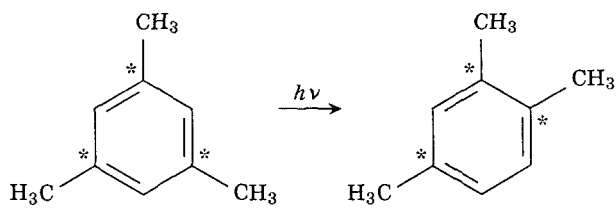
Ответ. 340 фс.

Фотохимические реакции по многим свойствам отличаются от обычных, термических. Во-первых, скорость термических реакций сильно зависит от температуры, так как именно она определяет долю активных молекул, способных преодолеть энергетический барьер реакции. В фотохимических реакциях энергетический барьер преодолевается путем поглощения светового излучения, поэтому степень возбуждения молекул зависит, в первую очередь, от характеристик светового излучения — интенсивности и длины волны.

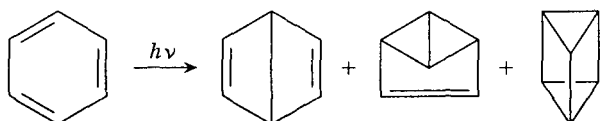
Во-вторых, фотохимические реакции могут идти по совершенно другим путям, чем термические, за счет того, что свет переводит молекулу в возбужденные электронные состояния, которые недоступны при обычном термическом воздействии.

Пример 2 (Сорос, 1998). При облучении мезитилена (1,3,5-триметилбензола) УФ-светом образуется псевдокумол (1,2,5-триметилбензол). Методом меченых атомов (введением радиоактивной метки) было показано, что метильная группа мигрирует вместе с тем атомом углерода бензольного кольца, с которым она связана. Предложите возможный механизм образования псевдокумола из мезитилена.

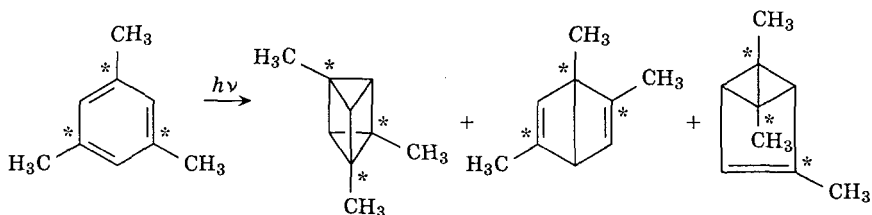
Решение. Для того чтобы осуществилась реакция



в которой группа CH_3 мигрирует вместе со связанным с ней атомом углерода, бензольное кольцо должно быть временно разрушено. Разрушение бензольного кольца может происходить при УФ-облучении с образованием валентных изомеров бензола — призмана, бицикло[2.2.0]гексадиена и бензвалена:



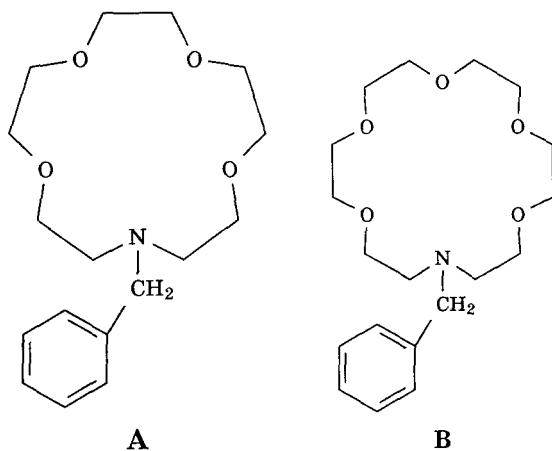
Поэтому весьма вероятно, что внутримолекулярная миграция метильной группы под действием УФ-излучения может протекать через промежуточное образование триметильных производных этих соединений:



Последующая реароматизация триметильных производных приводит к образованию мезитилена и псевдокумола. Главный промежуточный продукт — производное призмана.

Пример 3 (МХО, 2005, Тайвань). Органическая фотохимия и фотофизика. В этой задаче показана связь между строением органических молекул и их фотофизическими свойствами. Первая часть задачи посвящена синтезу и свойствам фотохимических сенсоров.

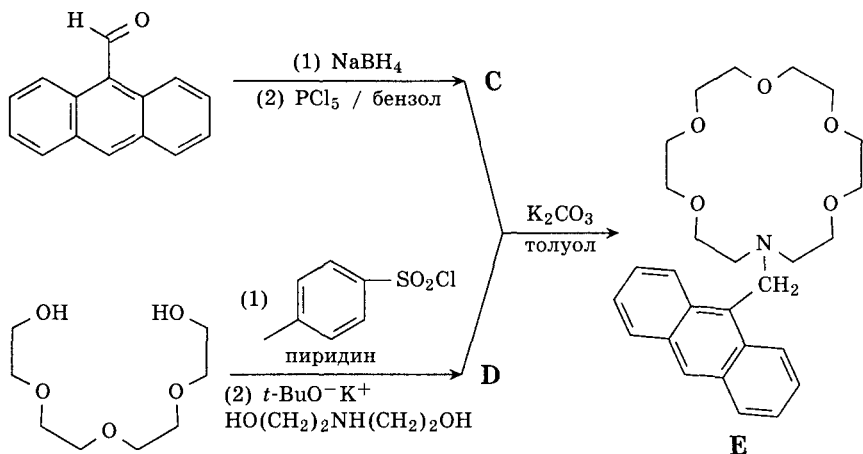
Комплексообразующая способность краун-эфиров по отношению к ионам щелочных металлов зависит от размера полости. Так, азакраун-эфиры **A** и **B** имеют разные константы устойчивости с ионами Na^+ , K^+ и Cs^+ (см. таблицу).



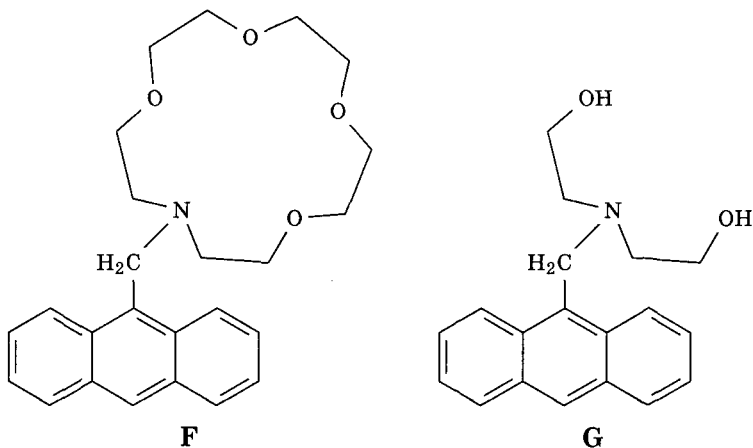
Ион металла	Радиус (пм)	lg K (константы устойчивости)	
		Соединение А	Соединение В
Na^+	98	2,49	3,57
K^+	133	1,83	5,00
Cs^+	165	1,37	3,39

Флуоресцентный сенсор **E** получили, объединив в составе одной молекулы азакраун-эфир, селективный к ионам щелочных металлов, и антрацен, обладающий сильной флуоресценцией.

1. Изобразите структурные формулы соединений **C** и **D**, обозначенных буквами в приведенной далее схеме синтеза **E**.



Синтезированы и другие производные антрацена — F и G. Соединения E, F и G в нейтральной среде почти не флуоресцируют из-за тушения флуоресценции. Тушение вызвано интенсивным фотоиндуцированным переносом одного из электронов неподеленной электронной пары атома азота на электронную систему возбужденного хромофора (антрацена).



2. Какие из соединений — E, F и G — будут проявлять интенсивную флуоресценцию после добавления водного раствора HCl ?

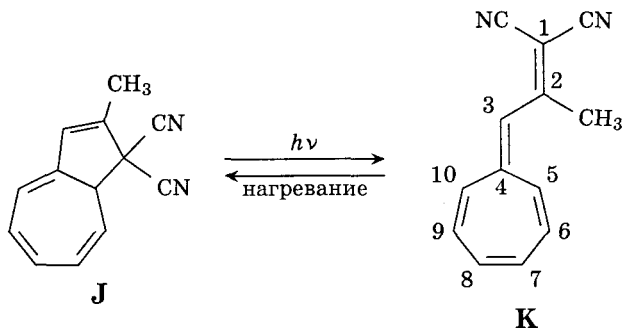
3. К разбавленным растворам веществ **E**, **F** и **G** в метаноле (10^{-5} М) добавили эквивалентные количества ацетата калия. Для какого из веществ интенсивность флуоресценции будет после этого максимальной?

4. К разбавленному раствору вещества **F** добавили эквивалентное количество ацетата щелочного металла. После добавления какого из ацетатов интенсивность флуоресценции будет максимальной?

- а) ацетата натрия;
- б) ацетата калия;
- в) ацетата цезия;
- г) ацетаты всех металлов вызывают одинаковую флуоресценцию.

Заключительные два вопроса связаны с влиянием числа сопряженных двойных связей на фотохимические свойства веществ.

Примечательно фотохимическое поведение производного дигидроазулена **J**. При облучении бесцветное вещество **J** претерпевает перегруппировку в соединение **K**. При нагревании **K** процесс идет в противоположном направлении:

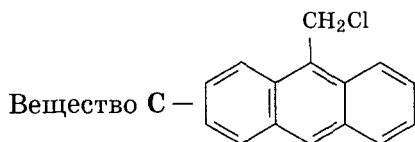
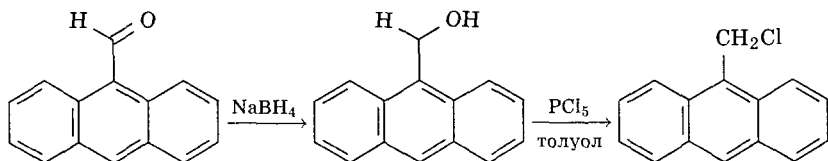


5. Какое из этих двух соединений — **J** или **K** — поглощает свет с большей длиной волны?

6. Соединение **K** реагирует с эквивалентным количеством $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ с образованием устойчивой ароматической соли. Протонирование какого из атомов углерода в молекуле **K** наиболее вероятно:

- а) C-2;
- б) C-3;
- в) C-4;
- г) C-5?

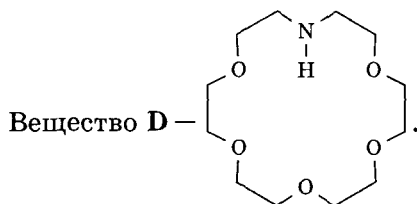
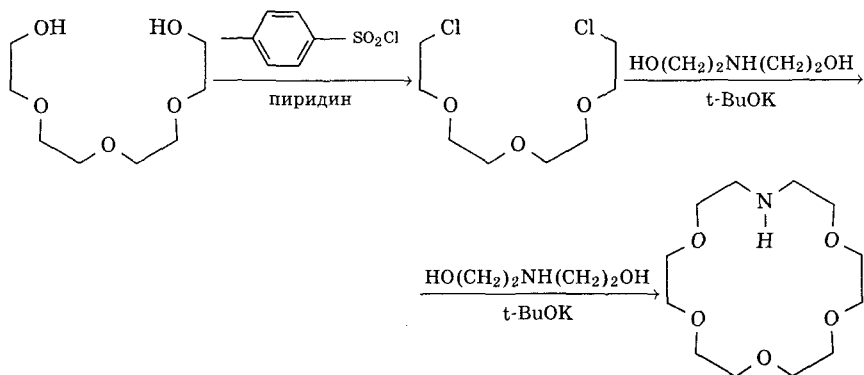
Решение. 1. При восстановлении альдегида боргидридом натрия образуется спирт, который под действием PCl_5 превращается в монохлорид:



В другой ветви синтеза группу OH заменяют на Cl действием $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ в пиридине, а затем замыкают цикл с двух сторон конденсацией с двухатомным спиртом

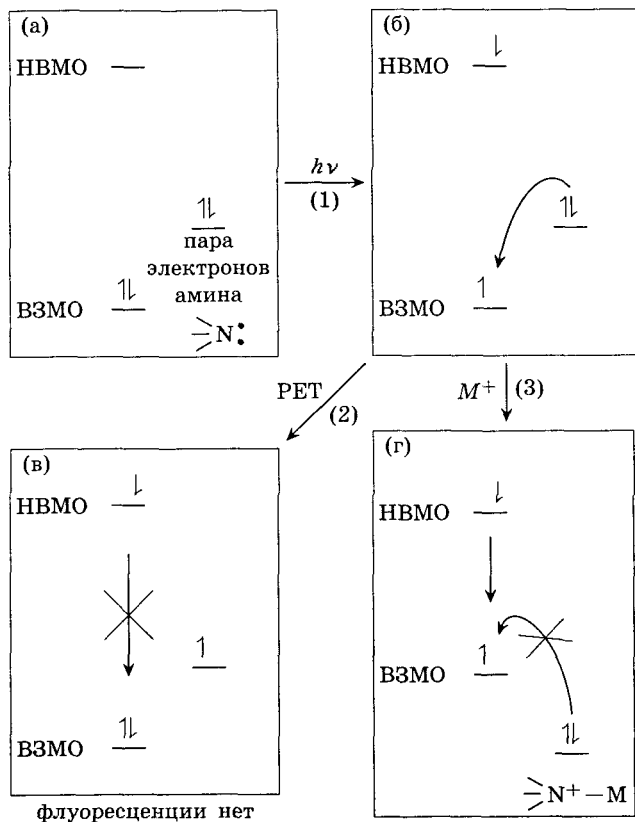


в присутствии сильного основания $t\text{-BuOK}$:



Конденсацией веществ С и D в присутствии карбоната калия, который связывает выделяющийся HCl, получают сенсор Е.

Флуоресцирующая способность этого сенсора зависит от наличия неподеленной электронной пары на атоме азота, которая ведет к тушению флуоресценции. Тушение вызвано фотоиндуцированным переносом электрона (PET), который иллюстрирует приводимая ниже диаграмма молекулярных орбиталей. При облучении светом с подходящей длиной волны (шаг 1) электрон с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) хромофора (состояние а) переходит на низшую вакантную молекулярную орбиталь (НВМО) (состояние б). Флуорес-



ценция возникает при обратном переходе электрона из возбужденного состояния в исходное. При наличии соседнего атома азота электрон с неподеленной пары этого атома переходит на высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) хромофора (шаг 2), блокируя тем самым обычный путь флуоресценции (состояние в). Если же неподеленная пара азота участвует в комплексообразовании или взаимодействует с ионами водорода, то переноса электрона не будет и хромофор снова способен к флуоресценции (шаг 3).

2. С водным раствором HCl взаимодействуют все три соединения — E, F и G, в результате чего неподеленная пара атома азота участвует в образовании связи с ионом водорода и теряет способность к тушению флуоресценции. Таким образом, все три вещества после реакции с HCl будут проявлять интенсивную флуоресценцию.

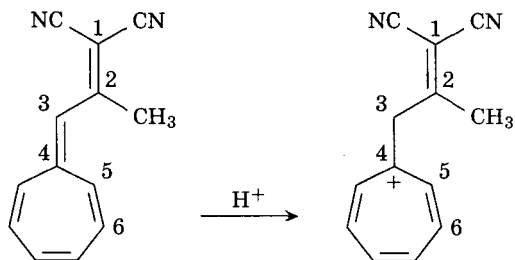
3. Из таблицы видно, что наиболее устойчивый комплекс с ионом K^+ образует цикл с пятью атомами кислорода, следовательно, в веществе E электронная пара атома азота будет участвовать в комплексообразовании и не сможет тушить флуоресценцию. Вещество E будет проявлять самую сильную флуоресценцию.

4. Соединение F, как и A, содержит краун-эфирный цикл с 4 атомами кислорода. Этот цикл отвечает за комплексообразование с ионами щелочных металлов. По данным таблицы соединение A сильнее всего связывается с ионами натрия. Этого же можно ожидать от соединения F, поэтому наиболее сильную флуоресценцию F будет проявлять после добавления ацетата натрия. Правильный ответ — (а).

5. Соединение J содержит три сопряженные двойные связи, а K — четыре. Чем больше сопряженных двойных связей, тем более устойчива π -электронная система и тем меньше разница энергий между возбужденным и основным состоянием. Меньшая разница энергий соответствует большей длине волны, следовательно, вещество K поглощает свет с большей длиной волны.

6. CF_3COOH — сильная кислота. При ее взаимодействии с соединением K наиболее вероятно протонирование атома углерода C-3, так как при этом образуется ароматический

катион — семичленный цикл:



Правильный ответ — б).

Ответы.

2. E, F, G.

4. а).

6. б)

3. E.

5. К.

Эффективность фотохимической реакции характеризуют *квантовым выходом*, который равен отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных фотонов:

$$\varphi = \frac{N(\text{молекул})}{N(h\nu)}$$

Все фотохимические реакции по значению квантового выхода можно разбить на три группы:

1) $\varphi = 1$, например образование бромциклогексана из циклогексана и брома;

2) $\varphi < 1$, например разложение ацетона или аммиака; такое значение квантового выхода свидетельствует о том, что в результате первичного процесса образуются устойчивые молекулы и фотохимическая реакция на этом заканчивается;

3) если же первичная реакция приводит к появлению реакционноспособных частиц, например свободных радикалов, то возможны вторичные процессы — цепные реакции или рекомбинация. В этом случае экспериментальные значения квантового выхода могут значительно превышать 1. Например, для фотохимической цепной реакции водорода с хлором квантовый выход составляет $10^4 \div 10^6$.

Пример 4. Свет с длиной волны 436 нм проходил в течение 900 с через раствор брома и коричной кислоты в CCl_4 . Среднее количество поглощенной энергии $1,919 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1}$. В результате фотохимической реакции количество брома уменьшилось

на $3,83 \cdot 10^{19}$ молекул. Чему равен квантовый выход? Предложите механизм реакции, объясняющий квантовый выход.

Решение. В результате реакции поглотилось

$$1,919 \cdot 10^{-3} \cdot 900 = 1,73 \text{ Дж световой энергии.}$$

Энергия одного моля квантов составляет

$$E = \frac{N_A h c}{\lambda} = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{436 \cdot 10^{-9}} = 2,74 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$$

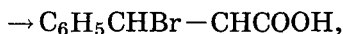
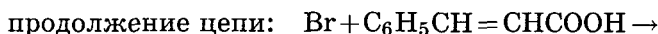
Число молей поглощенных квантов света равно

$$n(h\nu) = \frac{1,73}{2,74 \cdot 10^5} = 6,29 \cdot 10^{-6}.$$

Квантовый выход реакции равен

$$\varphi = \frac{n(\text{Br}_2)}{n(h\nu)} = \frac{3,83 \cdot 10^{19}}{6,29 \cdot 10^{-6}} = 10.$$

Такое значение квантового выхода характерно для цепной реакции, механизм которой может быть следующим:



Ответ. $\varphi = 10.$

Пример 5 (ВХО, 2002). Термическая и фотохимическая изомеризация стильбена. Один из самых изучаемых объектов в фотохимии за последние 60 лет — это 1,2-дифенилэтилен, или стильбен. Интерес к этому соединению обусловлен тем, что оно служит одной из моделей для изучения механизмов зрения и исследования влияния растворителей на фотохимические свойства.

1. Напишите структурные формулы двух геометрических изомеров стильбена.

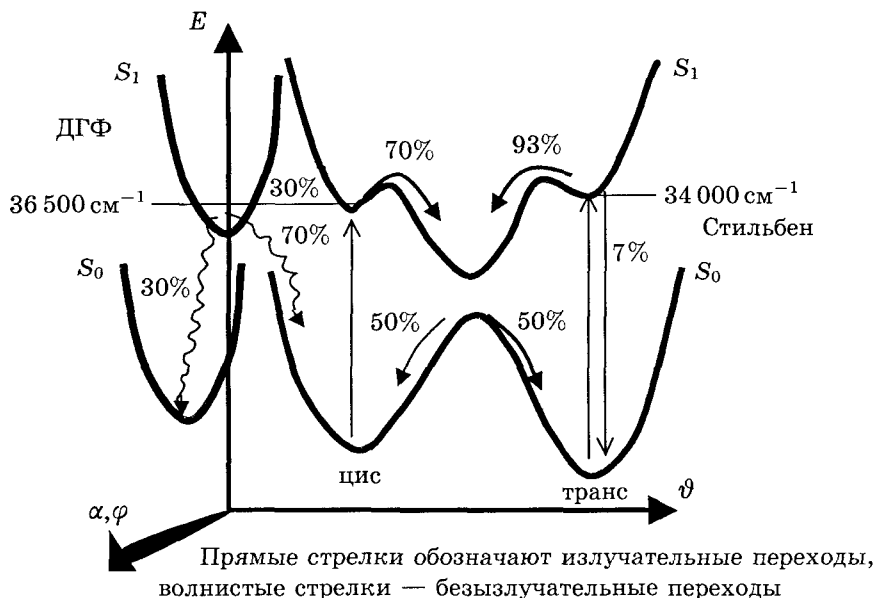
2. Предложите способ синтеза стильбена из толуола.

Термическую и фотохимическую изомеризацию стильбена можно описать с помощью одномерной модели, в которой

энергия молекулы в разных электронных состояниях рассматривается как функция угла θ , описывающего поворот одной из фенильных групп вокруг двойной связи ($\theta = 0^\circ$ соответствует *цис*-конфигурации, $\theta = 180^\circ$ — *транс*-конфигурации, $\theta = 90^\circ$ — переходному состоянию). Энергия стильбена в основном электронном состоянии S_0 имеет вид

$$E(\theta) = 15\,300 \sin^2(\theta) + 800 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

(энергия выражена в см^{-1}).



3. Рассчитайте энергии активации (в кДж/моль) термических реакций превращения *цис*-стильбена в *транс*-стильбен и обратно.

4. Используя соотношение Больцмана $N \sim e^{-E/RT}$ (N — число молекул с энергией E ; T — абсолютная температура), определите массовые доли *цис*- и *транс*-стильбена в равновесной смеси, полученной при нагревании *цис*-изомера до 380°C .

Фотохимическая изомеризация стильбена происходит через возбужденное электронное состояние S_1 , которое может быть получено при поглощении света как *цис*-, так и *транс*-изомером.

5. Используя энергетическую диаграмму, рассчитайте длины волн, при которых наблюдаются максимумы в спектрах поглощения *цис*- и *транс*-стильбена.

При фотохимическом возбуждении *цис*-стильбена происходит частичная внутримолекулярная фотоциклизация и образуется побочный изомерный продукт (сокращенное название ДГФ).

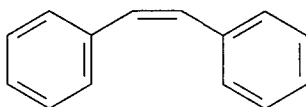
6. Напишите структурную формулу этого побочного продукта и определите, какое полициклическое ароматическое соединение может быть получено при его окислении.

Квантовым выходом реакции называют отношение числа молекул продукта реакции к числу поглощенных квантов света. На энергетической диаграмме приведены возможные излучательные и безызлучательные переходы, происходящие при фотовозбуждении стильбена, и указаны их вероятности.

7. Определите квантовые выходы фотохимических реакций:

- цис*-стильбен \rightarrow *транс*-стильбен;
- транс*-стильбен \rightarrow *цис*-стильбен;
- цис*-стильбен \rightarrow продукт циклизации.

Решение. 1.

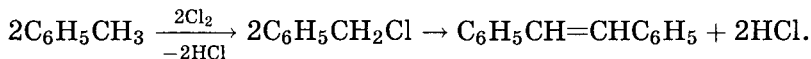


цис-стильбен

2. Стильбен получают каталитическим окислением толуола:



или дегидрохлорированием бензилхлорида:



3.

$$E(\text{цис}) = E(0^\circ) =$$

$$= 800 \text{ см}^{-1} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} =$$

$$= 9600 \text{ Дж/моль} = 9,6 \text{ кДж/моль};$$

$$E(\text{транс}) = E(180^\circ) = 0;$$

$$\begin{aligned} E(\text{перех. сост.}) &= E(90^\circ) = \\ &= 15\,700 \text{ см}^{-1} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = \\ &= 188\,000 \text{ Дж/моль} = 188 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{акт}}(\text{цис} \rightarrow \text{транс}) &= E(\text{перех. сост.}) - E(\text{цис}) = \\ &= 188 - 9,6 = 178,4 \text{ Дж/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\text{акт}}(\text{транс} \rightarrow \text{цис}) &= E(\text{перех. сост.}) - E(\text{транс}) = \\ &= 188 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

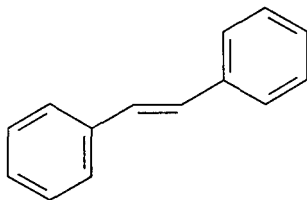
4. Массовые доли изомеров равны их молярным долям. Молярное отношение находим по формуле Больцмана:

$$\begin{aligned} \frac{m(\text{транс})}{m(\text{цис})} &= \frac{N(\text{транс})}{N(\text{цис})} = \exp \left\{ \frac{E(\text{цис}) - E(\text{транс})}{RT} \right\} = \\ &= \exp \left\{ \frac{9\,600}{8,314 \cdot 653} \right\} = 5,86; \\ \omega(\text{транс}) &= \frac{5,86}{6,86} = 0,854; \\ \omega(\text{цис}) &= \frac{1}{6,86} = 0,146. \end{aligned}$$

5. Если разность энергий выражена в см^{-1} , то соответствующая длина волны (в см) получается делением 1 на разность энергий: $\lambda = \frac{1}{\Delta E}$.

$$\begin{aligned} \lambda(\text{транс}) &= \frac{1}{34\,000} = 2,94 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 294 \text{ нм}; \\ \lambda(\text{цис}) &= \frac{1}{36\,500 - 800} = 2,80 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 280 \text{ нм}. \end{aligned}$$

6.



транс-стильбен

7. а) *цис*-стильбен \rightarrow *транс*-стильбен;

поглощение света — 100 % (по условию квант света поглощен);

движение в сторону минимума состояния S_1 — 70 % (30 % — конкурирующая реакция);

безызлучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$ — 50 %;

$$\varphi = 0,7 \cdot 0,5 = 0,35 = 35 \%;$$

б) *транс*-стильбен \rightarrow *цис*-стильбен;

поглощение света — 100 % (по условию квант света поглощен);

движение в сторону минимума состояния S_1 — 93 % (7 % — конкурирующая флуоресценция);

безызлучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$ — 50 %;

$$\varphi = 0,93 \cdot 0,5 = 0,465 = 46,5 \%;$$

в) *цис*-стильбен \rightarrow дигидрофенантрен;

поглощение света — 100 % (по условию квант света поглощен);

изомеризация S_1 (стильбен) $\rightarrow S_1$ (ДФФ) — 30 %;

безызлучательный переход S_1 (ДФФ) $\rightarrow S_0$ (ДФФ) — 30 %;

$$\varphi = 0,3 \cdot 0,3 = 0,09 = 9 \%.$$

О т в е т ы.

3. $E_{\text{акт}}(\text{цис} \rightarrow \text{транс}) = 178,4$ кДж/моль;

$E_{\text{акт}}(\text{транс} \rightarrow \text{цис}) = 188$ кДж/моль.

4. $\omega(\text{транс}) = 0,854$; $\omega(\text{цис}) = 0,146$.

5. $\lambda(\text{транс}) = 294$ нм; $\lambda(\text{цис}) = 280$ нм.

6. Дигидрофенантрен, фенантрен.

7. а) 35 %; б) 46,5 %; в) 9 %.

Кинетика фотохимических реакций базируется на законе Ламберта—Бера, который описывает поглощение монохроматического света однородной средой:

$$I = I_0 \cdot (1 - e^{-kcl}),$$

где I_0 — интенсивность (энергия в единицу времени) падающего света, I — интенсивность поглощенного света, k — коэффициент поглощения, l — толщина поглощающего слоя, c — молярная концентрация вещества. Этот же закон представляют

в логарифмическом виде:

$$\lg \frac{I_0}{I_0 - I} = \varepsilon cl.$$

Мольный коэффициент поглощения (экстинкции) ε пропорционален коэффициенту k : $\varepsilon = \frac{k}{\ln(10)}$. Величину в левой части этого уравнения называют оптической плотностью и обозначают буквой A (от англ. absorbance — поглощение). Знаменатель под знаком логарифма описывает интенсивность света, прошедшего через поглощающий слой. Отношение интенсивности прошедшего света к исходной интенсивности называют коэффициентом пропускания (T):

$$T = \frac{I_0 - I}{I_0},$$

$$A = -\lg T.$$

Количество вещества, которое вступило в фотохимическую реакцию, пропорционально поглощенной энергии света. Отсюда следует выражение для скорости первичной фотохимической реакции:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \varphi \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-kcl})$$

(φ — квантовый выход). Если толщина поглощающего слоя мала, $kcl \ll 1$, то фотохимическая реакция имеет первый порядок по реагенту:

$$r = (\text{const} I_0 kl) \cdot c.$$

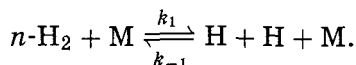
Если же толщина поглощающего света велика, $kcl \gg 1$, то весь свет поглощается и скорость реакции определяется только величиной I_0 , т. е. реакция имеет нулевой порядок по реагенту:

$$r = \varphi \cdot I_0.$$

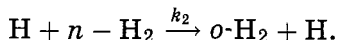
Таким образом, еще одно отличие фотохимических реакций от обычных темновых состоит в том, что скорость первичных фотохимических процессов не зависит от концентрации исходного вещества, а определяется только интенсивностью поглощенного света.

Пример 6 (ВХО, 2003). Превращения орто- и пара-водорода. Орто- и пара-водород — две модификации молекулярного водорода, отличающиеся взаимной ориентацией ядерных

спинов (*орто*-водород — параллельные спины, *пара*-водород — антипараллельные). Превращение (конверсия) *пара*-водорода в *орто*-водород возможно только при высоких температурах; оно протекает по следующему механизму. Молекулы *пара*-водорода при столкновении с инертными частицами (М) отнимают у них часть кинетической энергии и обратимо диссоциируют на атомы водорода:

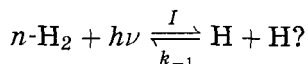


Атом водорода, реагируя с молекулой *пара*-водорода, отнимает у нее другой атом водорода и превращается в молекулу *орто*-водорода:



1. Используя закон действующих масс, получите выражение для скорости образования *орто*-водорода, считая, что в ходе реакции концентрация активного интермедиата — атомарного водорода — остается постоянной. Определите порядок реакции.

2. Как изменится порядок реакции, если для диссоциации молекул водорода на первой стадии использовать световое излучение с интенсивностью I :



3. Определите минимально необходимую длину волны света, который может привести к фотохимической конверсии *пара*-водорода, если энергия диссоциации молекулярного водорода составляет 436 кДж/моль. К какому диапазону электромагнитного излучения относится данный свет?

4. Известны реакции низкотемпературной каталитической конверсии *пара*-водорода. Один тип катализаторов способствует образованию атомарного водорода за счет адсорбции на поверхности катализатора. Другой тип катализаторов инициирует прямую переориентацию спинов в сильно неоднородном поле парамагнитных веществ. Приведите по одному примеру катализаторов каждого типа.

Решение. 1. Из второго уравнения следует, что скорость образования *орто*-водорода равна

$$r = \frac{d[o\text{-H}_2]}{dt} = k_2[\text{H}][n\text{-H}_2].$$

Для того чтобы решить задачу, надо исключить из этого выражения концентрацию интермедиата — атомарного водорода. Это можно сделать исходя из условия постоянства его концентрации:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = 2k_1[n\text{-H}_2] \cdot [\text{M}] - 2k_{-1}[\text{H}]^2[\text{M}].$$

Первое слагаемое в этом выражении описывает накопление атомов водорода в прямой реакции диссоциации, а второе — убыль атомов водорода в обратной реакции рекомбинации атомов в молекулу. Мы учли также, что в прямой и обратной реакциях образуются и расходуются по два атома H, а в реакции получения *орто*-водорода общее число атомов H не изменяется, поэтому данная реакция не вносит вклад в $\frac{d[\text{H}]}{dt}$.

Концентрация атомарного водорода выражается через концентрацию *пара*-водорода следующим образом:

$$[\text{H}] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot [n\text{-H}_2]}{k_{-1}}}.$$

Подставляя концентрацию [H] в выражение для скорости реакции, получаем окончательный результат:

$$r = k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot [n\text{-H}_2]^{\frac{3}{2}}.$$

Суммарная высокотемпературная реакция $n\text{-H}_2 \rightarrow o\text{-H}_2$ имеет порядок $\frac{3}{2}$. Мы видим, как относительно простой, трехстадийный механизм может приводить к дробному порядку реакции.

2. Скорость фотохимической конверсии также определяется концентрациями атомарного водорода и *пара*-водорода:

$$r = \frac{d[o\text{-H}_2]}{dt} = k_2[\text{H}][n\text{-H}_2].$$

Концентрацию атомарного водорода можно найти из условия постоянства его концентрации:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = 2\varphi I - 2k_{-1}[\text{H}]^2$$

(скорость реакции фотодиссоциации зависит только от интенсивности поглощенного света; φ — квантовый выход), откуда следует, что концентрация атомарного водорода пропорциональна $I^{\frac{1}{2}}$:

$$[\text{H}] = \sqrt{\frac{\varphi}{k_{-1}} I}.$$

Таким образом, реакция фотохимической конверсии пара-водорода имеет первый порядок:

$$r = k_2 \cdot \left(\frac{\varphi I}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} [n\text{-H}_2].$$

3. Для того чтобы молекула под действием света распалась на атомы, энергия одного моля квантов света должна превышать молярную энергию диссоциации:

$$\frac{hcN_A}{\lambda} \geq E_{\text{дисс}},$$

откуда получаем

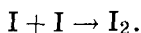
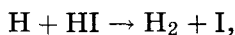
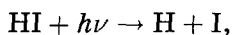
$$\lambda \leq \frac{hcN_A}{E_{\text{дисс}}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{436\,000} = 2,75 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 275 \text{ нм}.$$

Свет с длиной волны меньше 275 нм относится к УФ-диапазону. На самом деле из-за особенностей электронной структуры невозбужденная молекула H_2 поглощает свет с гораздо более короткой длиной волны — около 110 нм.

4. Примеры катализаторов, адсорбирующих молекулярный водород, — никель и активированный уголь. Примеры парамагнитных катализаторов — O_2 или Cr_2O_3 .

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите квантовый выход фотолиза иодоводорода, который протекает по механизму



Ответ. $\varphi = 2$.

2. Молекулы в сетчатке глаза человека способны передавать сигнал в зрительный нерв, если скорость поступления

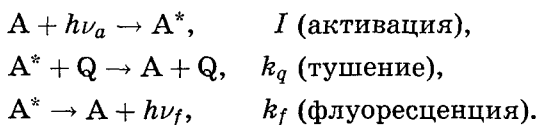
излучения равна $2 \cdot 10^{-16}$ Вт. Найдите минимальное число фотонов, которое должно за 1 с попадать на сетчатку глаза, чтобы создать зрительное ощущение. Среднюю длину волны света можно принять равной 550 нм.

О т в е т. 550 фотонов.

3. В фотохимической реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ квантовый выход равен 15 000. В результате реакции из 0,240 моль Cl_2 образовалось $2,98 \cdot 10^{-2}$ моль HCl . Сколько фотонов поглотил хлор?

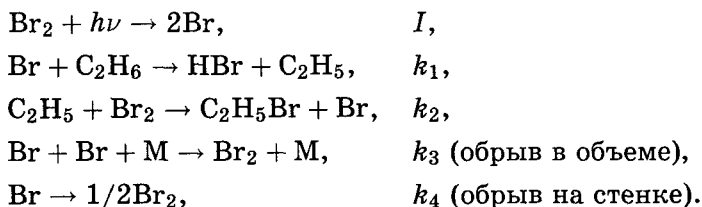
О т в е т. $N(h\nu) = 5,98 \cdot 10^{17}$.

4. Интенсивность флуоресценции может изменяться в присутствии посторонних веществ. Это явление называют тушением флуоресценции. Простейший механизм тушения выглядит следующим образом:



Используя приближение квазистационарных концентраций, найдите зависимость интенсивности флуоресценции в присутствии тушителя от концентрации тушителя. Предложите способ экспериментального определения констант скорости k_q и k_f . У к а з а н и е: $I_f = k_f \cdot [\text{A}^*]$.

5. Реакция фотохимического бромирования этана протекает по следующему механизму:



Определите скорость образования бромэтана в предположении, что обрыв происходит только: а) в объеме; б) на стенке.

О т в е т ы. а) $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]}{dt} = \frac{k_1(I/k_3)^{\frac{1}{2}}[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{M}]^{\frac{1}{2}}}$;

б) $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]}{dt} = \frac{2k_1I}{k_4}[\text{C}_2\text{H}_6]$.

6 (МХО, 2004, Германия). Поглощение света молекулами — первая стадия любой фотохимической реакции. Раствор с концентрацией красителя $c = 4 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}$ имеет коэффициент поглощения

$$\epsilon = 1,5 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Его освещают лазером зеленого света с длиной волны 514,5 нм и мощностью $P_0 = 10$ нВт.

1. Какая доля света поглотится раствором при оптической длине пути 1 мкм?

2. Сколько фотонов в секунду поглощает образец в этих условиях?

Сечение поглощения молекулы — это эффективная площадь, которая поглощает все входящие фотоны при низкой мощности излучения (подобно тому как идеальная солнечная батарея поглощает все кванты света, падающие на ее поверхность). При комнатной температуре сечение поглощения по порядку величины соответствует размерам облучаемой молекулы. Для расчета сечения по коэффициенту поглощения предположим, что молекулы, взаимодействующие со светом, равномерно распределены по плоскости, перпендикулярной световому лучу.

3. Какую площадь занимает каждая молекула?

4. Рассчитайте молекулярное сечение поглощения в Å^2 .

Ключевая фотохимическая реакция для жизни на Земле — фотосинтез, который превращает световую энергию в химическую. Один фотон длиной волны 680 нм должен приводить к образованию одной молекулы АТФ. При физиологических условиях образование АТФ требует 59 кДж на моль.

5. Какова энергетическая эффективность фотосинтеза?

Ответы.

1. 0,0138 %.

3. 415 нм 2 .

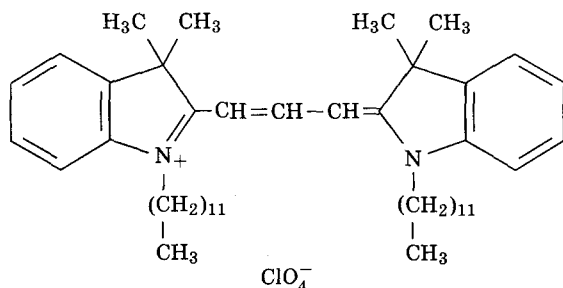
5. 34 %.

2. $3,58 \cdot 10^6$ с $^{-1}$.

4. 5,7 Å^2 .

7 (МХО, 2004, Германия). Детектирование одиночных молекул. С момента появления первых работ в 1990-е годы детектирование и микроскопия одиночных молекул развивались взрывными темпами и перешли из химии и физики в область биологии. Прогресс в этой области наглядно демонстрирует изображение карбоцианинового красителя — перхлората

1,1'-дидодецил-3,3,3',3'-тетраметилиндокарбоцианина (diIC₁₂), полученное при комнатной температуре с помощью сканирующего оптического микроскопа ближнего поля. В этом эксперименте молекулы красителя, находящиеся на поверхности образца, детектируют по сигналам их флуоресценции. Структура diIC₁₂ приведена ниже:



1. Укажите, какая часть молекулы diIC₁₂ отвечает за флуоресценцию. Отметьте правильный ответ:

- бензольные кольца;
- додeciловые боковые цепи;
- четыре метильных группы в гетероциклах;
- система связей С—N, соединяющая бензольные кольца;
- перхлорат-ион.

Для того чтобы можно было наблюдать индивидуальные молекулы под микроскопом по их флуоресценции, поверхностная плотность молекул должна быть сравнительно мала — не больше 10 молекул на мкм².

Раствор diIC₁₂ в метаноле объемом 10 мкл наносят на очень чистую стеклянную поверхность. Капля раствора на поверхности представляет собой окружность диаметром 4 мм.

2. При какой молярной концентрации раствора будет достигнута необходимая концентрация 10 молекул на мкм²? Считается, что молекулы красителя из раствора равномерно распределены по поверхности после испарения растворителя.

Образец облучают зеленым светом He-Ne лазера с длиной волны 543,5 нм. Мощность излучения подобрана так, что на поверхность, освещаемую лучом (диаметр 100 нм), падает $3 \cdot 10^{10}$ фотонов в секунду.

3. Чему равна мощность излучения?

Для расчета интенсивности сигнала флуоресценции одиночной молекулы надо знать сечение поглощения. Его можно рассматривать как эффективную площадь молекулы, поглощающую все падающие фотоны. При комнатной температуре сечение примерно соответствует размерам молекулы красителя.

4. Облучаемая молекула $diIC_{12}$ поглощает $2,3 \cdot 10^5$ фотонов в секунду при условиях эксперимента. Рассчитайте сечение поглощения молекулы $diIC_{12}$ в Å^2 . (Считается, что поверхность диаметром 100 нм освещается равномерно.)

Квантовый выход флуоресценции, т. е. среднее число испускаемых фотонов на один поглощенный фотон, составляет 0,7 для $diIC_{12}$. Эффективность накопления испускаемых фотонов регистрирующим устройством, включающим фильтры для поглощения возбуждающего света, равна 20 %, а эффективность детектирования фотонов высокочувствительным фотодетектором составляет 55 % во всей области длин волн молекулярной флуоресценции.

5. Сколько фотонов флуоресценции в среднем зарегистрирует фотодетектор в течение 10 мс, если на облучаемой поверхности находится одна молекула $diIC_{12}$?

Изображение флуоресценции строится путем растрового сканирования всей поверхности образца с помощью лазерного луча.

6. Чему равен диаметр пятна флуоресценции, соответствующего отдельной молекуле красителя? Отметьте правильный ответ:

- а) один пиксел; в) 100 нм; д) примерно 1 мкм.
б) 543,5 нм; г) 200 нм;

Ответы.

1. г). 3. 11 нВт. 5. 177 фотонов.
2. $2,1 \cdot 10^{-11}$ моль/л. 4. 6 Å^2 . 6. в).

Литература

- Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. — М.: Экзамен, 2005.
Леенсон И.А. Почему и как идут химические реакции. — М.: Мир, 1995.
Тиноко И. и др. Физическая химия. Принципы и применение к биологическим наукам. — М.: Техносфера, 2005.