Асланов Л.А., Яценко А.В.

Лекции по общей химии

Растворы и химическая кинетика

Для студентов второго курса физического факультета

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
2004 г.
Chemnet.ru

Растворы. **2**

Растворы – некоторые определения. *2*

Жидкость и ее структура. *3*

Основы термодинамической теории растворов. *4*

Свойства растворов неэлектролитов. *5*

Адсорбция и основы хроматографии. *8*

Растворы электролитов, кислот и оснований. Диссоциация воды. Буферные растворы. *11*

Основы теории сильных электролитов. *14*

Электродные потенциалы. *16*

Неводные растворы. Влияние природы растворителя на процессы в растворах. *18*

Электролитическая диссоциация в неводных растворах. Теории кислот и оснований. *23*

Химическая кинетика. **26**

Формальная кинетика: некоторые определения. *26*

Формальная кинетика – простые кинетические системы. *28*

Обратная задача: от кинетических данных – к механизму. *30*

Энергия активация реакции, путь реакции, переходные и промежуточные состояния. *32*

Катализ и эффект растворителя. *35*

Цепные реакции. *39*

Фотоинициируемые реакции. *43*

Растворы.

В конце XIX века в науке существовало 2 полярных взгляда на природу растворов. Один (Менделеев) объяснял свойства растворов образованием химических соединений растворителя с растворенным веществом. Другой (Аррениус, Вант-Гофф) предлагал рассматривать растворенное вещество как газ, частицы которого разделены инертным растворителем. Сейчас очевидно, что во многих реальных растворах имеют место специфические межмолекулярные взаимодействия, т.е. такие взаимодействия, причиной которых являются химические свойства конкретных молекул. Они не могут быть описаны с применением какого-либо универсального потенциала, который пригоден во всех случаях. Примеры специфических взаимодействий - это водородные связи и межмолекулярные взаимодействия с переносом заряда. Причем именно благодаря специфическим взаимодействиям свойства реальных растворов значительно отличаются от свойств модельного идеального раствора. Таким образом, наше внимание будет обращено в первую очередь на отклонения поведения растворов от идеального, а также на химические аспекты взаимодействия между растворителем и растворенном вещестом.

Существует ряд причин, определяющих важность изучения растворов. Во-первых, растворы - это среда, в которой проводятся многие химические реакции. Если же реакция идет на границе жидкости и твердого тела либо на границе жидкости и газа, то в растворе находится один из реагентов и, возможно, также продукты реакции. Сольватация (т.е. взаимодействие с молекулами растворителя) реагентов, переходных и промежуточных состояний существенно влияет на скорость и направление химических реакций.

Во-вторых, многие лабораторные и промышленные методы очистки и разделения основаны на селективном растворении.

В-третьих, в виде растворов многие вещества применяются уже за пределами химической науки. Например, в медицине - растворы лекарств, в физике - растворы лазерных красителей. При этом свойства веществ могут существенно изменяться при переходе от твердого тела к раствору или от газа к раствору.

Растворы – некоторые определения.

С точки зрения классической термодинамики растворы - это однофазные многокомпонентные системы. С точки зрения молекулярно-кинетической теории, в растворах молекулы одного компонента (или компонентов) более или менее равномерно распределены среди молекул другого компонента (или компонентов). Под это определение подходят газовые смеси, жидкие растворы и твердые растворы. Далее мы будем обсуждать только жидкие растворы, так что под словом «раствор» будет подразумеваться жидкий раствор.

Что такое растворитель и растворенное вещество в многокомпонентной системе? В случае растворов газов и твердых веществ растворителем считается жидкость, а растворенным веществом - твердое вещество или газ. В случае смесей жидкостей эти понятия иногда лишены смысла. Допустим, у нас есть

смесь равных количеств воды и этанола. Что здесь является растворителем - спирт или вода? В этом отличие истинных растворов от эмульсий, в которых всегда можно четко различить, что является дисперсионной средой, а что - дисперсной фазой.

Содержание растворенного вещества в растворе называется концентрацией раствора. Вам хорошо известно измерение концентрации в весовых и объемных процентах. Так как в химии широко используется понятие моля, то применяются также концентрационные шкалы, основанные на подсчете количества молей, например:
молярные концентрации (1 М = 1 моль в-ва на 1 л р-ра)
моляльные (1 моль в-ва на 1 кг р-ра)
мольные доли: $x = n_i/\Sigma n_i$
Для электролитов в качестве единицы вместо моля часто используют грамм-эквивалент, т.е. такое количество ионов, которое имеет суммарный заряд, равный числу Авогадро. Так, 1 г-экв ионов H^+ или OH^- равен 1 молю этих ионов, тогда как 1 моль ионов Mg^{2+} или SO_4^{2-} соответствует 2 грамм-эквивалентам.
нормальные концентрации (1Н = 1 г-экв на 1 л)
1М HCl = 1Н HCl, 1М H_2SO_4 = 2Н H_2SO_4, 1Н H_2SO_4 = 0,5М H_2SO_4

Жидкость и ее структура.

Область существования жидкости ограничена снизу тройной точкой (при более низких давлениях твердое тело непосредственно переходит в газ), а сверху – критической точкой, выше которой разница между газом и жидкостью отсутствует. Для чистой воды тройная точка – 0,006 атм и 0˚С, критическая точка – 217 атм и 373˚С.

Принято говорить, что в жидкостях присутствует ближний порядок, но отсутствует дальний. Иными словами, первое окружение молекулы обычно похоже на кристаллическое, но по мере удаления нерегулярность расположения молекул быстро нарастает. Например, во всех модификациях льда каждая молекула воды имеет четырех ближайших соседей, с которыми она связана водородными связями, а в жидкой воде присутствуют льдоподобные домены, содержащие до нескольких десятков молекул, тогда как на границах этих доменов часть водородных связей разорвана. Структура льда содержит довольно большие пустоты, и при плавлении часть молекул в них вдавливается, что приводит к некоторому повышению плотности. При 4˚С плотность воды максимальна, а при дальнейшем нагревании размеры доменов уменьшаются и плотность воды падает.

При низкой температуре участки упорядоченной структуры образуются даже в жидком аргоне, о чем говорит появление высокоугловых максимумов на дифрактограммах: при 149 К наблюдается низкоугловой максимум, соответствующий непосредственным контактам Ar...Ar, и один очень размытый высокоугловой максимум, тогда как при 84 К на дифрактограмме хорошо различаются 4 максимума.

Основы термодинамической теории растворов.

На молекулярно-кинетическом уровне эффект смешения веществ А и В в первом приближении определяется соотношением парных потенциалов взаимодействия А…А, В…В и А…В. Если взаимодействие А…В наиболее сильное, то при смешении выделяется тепло. Пример - растворение серной кислоты в воде (ΔH=-75,7 кДж/моль) или безводного $CaCl_2$ в воде (ΔH=-75,3 кДж/моль). Растворение может сопровождаться и значительным поглощением тепла, как при растворении в воде нитрата натрия (ΔH=24,7 кДж/моль) или роданида аммония. Температура раствора при этом может опуститься ниже 0˚С, так что стакан с раствором примерзает к влажной подставке. В этом случае процесс растворения протекает самопроизвольно благодаря возрастанию энтропии системы, так как при растворении увеличивается число частиц.

Практически все свойства растворов, которые будут обсуждаться ниже, могут быть объяснены средствами классической термодинамики. Этот путь подробно описан во многих учебниках. Мы не будем проходить его целиком, перечислив лишь некоторые основные положения.

Итак, рассмотрим какое-нибудь экстенсивное (т.е. зависимое от количества раствора) термодинамическое свойство раствора x (например, G, H, S, объем V и т.д.).

x=f(p,T,n_1,...,n_i), где n_1,...,n_i – число молей компонентов раствора.

Определим парциальную мольную величину или свойство i-го компонента системы x_i как частную производную x по n_i при постоянстве p,T и числа молей других компонентов

$$x_i = \left(\frac{\partial x}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}$$

Тогда полный дифференциал от x при постоянных p и T составит

$$dx = x_1 dn_1 + ... + x_i dn_i$$

Особую важность представляет случай, когда x = G (изобарно-изотермический потенциал, потенциал Гиббса, свободная энергия Гиббса и т.д.). Парциальный мольный потенциал Гиббса G_i есть химический потенциал μ_i i-го компонента.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = G_i \equiv \mu_i$$

Из этих соотношений можно получить уравнение Гиббса-Дюгема, применимое к равновесным системам и равновесным процессам:

$n_1 dx_1 + ... + n_i dx_i = 0$, или, поделив обе части на $\sum n_i$,
$N_1 dx_1 + ... + N_i dx_i = 0$, где N_i – мольная доля i-го компонента.

Идеальным раствором называется раствор, при образовании которого из компонентов не происходит изменения объема и поглощения либо выделения тепла, а изменение энтропии равно изменению энтропии при смешении идеальных газов, т.е. молекулы растворенного вещества распределены в растворителе случайным образом. Так, для двухкомпонентной системы

$$\Delta S_{ид} = -N_1 R \ln N_1 - N_2 R \ln N_2$$

В идеальном растворе, в отличие от идеального газа, между молекулами существует взаимодействие, но энергия взаимодействия разнородных молекул равна энергии взаимодействия однородных молекул. Химический потенциал компонента идеального раствора логарифмически зависит от его концентрации.

$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$, где μ_i^0 – стандартный химический потенциал.

Растворы веществ, близких по своей природе, близки по свойствам к идеальным. Таковы, например, смеси молекул, различающихся изотопным составом, а также смеси соседних гомологов в рядах насыщенных углеводородов.

Предельно разбавленным называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества бесконечно мала. В неидеальном предельно разбавленном растворе растворитель подчиняется законам идеальных растворов, а растворенное вещество – нет. Так, для идеального раствора теплота растворения каждого компонента равна 0 (если компонент жидкий), тогда как в предельно разбавленном растворе теплота растворения растворенного вещества будет отличаться от 0.

Практически все реальные растворы являются неидеальными. Однако для них тоже можно использовать термодинамический аппарат, разработанный для идеальных растворов, если учесть отклоения от идеальности при помощи расчетной величины – активности *a*, которая подставляется в уравнения вместо концентрации. Она может быть как больше, так и меньше концентрации.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Одновременно вводится понятие коэффициента активности γ, который равен отношению активности к концентрации, $\gamma_i = a_i / N_i$.

Свойства растворов неэлектролитов.

Давление насыщенного пара над смесью двух жидкостей при заданной температуре удобно представлять в виде диаграммы "состав жидкости - давление пара". Для идеальных растворов выполняются законы Генри (при данной температуре давление пара растворенного вещества пропорционально его мольной доле) и Рауля (относительное понижение давления пара раствора равно мольной доле нелетучего растворенного компонента); их обобщение дает для двухкомпонентной системы линейные зависимости парциальных давлений паров компонентов от состава жидкости. Например, смесь дибромэтана и дибромпропана ведет себя практически как идеальный раствор. При этом состав

пара над идеальным раствором в общем случае отличается от состава жидкости, пар обогащен более летучим компонентом.

В реальных растворах наблюдаются отклонения от линейной зависимости, причем иногда весьма значительные. Если взаимодействие А…В слабее, чем А…А и В…В, то активности компонентов А и В превосходят их концентрации в растворе. Иными словами, молекулы А и В слабее удерживаются в растворе, чем в чистых жидкостях. В результате наблюдаются положительные отклонения от закона Генри-Рауля: давление паров больше, чем следует из линейной интерполяции. Такие отклонения наблюдаются в системе бензол-ацетон для обоих компонентов и для системы в целом. Если же между молекулами А и В действуют специфические силы (например, в системе ацетон-хлороформ - водородные связи С-Н…О=С), которые отсутствуют в чистых жидкостях, то давления паров компонентов оказываются ниже идеальных, давая отрицательные отклонения.

В системе пиридин-вода есть и положительные, и отрицательные отклонения. Для воды они положительны при любых концентрациях, так как добавление пиридина разрушает сетку водородных связей и повышает летучесть воды, а для пиридина знак отклонения меняется: при низкой его концентрации молекулы пиридина выталкиваются из водной среды, стремящейся сохранить свою систему водородных связей, что приводит к значительному положительному отклонению, а при высокой – изолированные молекулы воды образуют водородные связи O-H...N с молекулами пиридина, чем понижают активность последнего и приводят к отрицательным отклонениям.

Если состав пара отличается от состава жидкости, то для разделения компонентов можно использовать ректификацию, т.е. перегонку. В равновесии с жидкостью находится пар, обогащенный более летучим компонентом. Этот пар можно сконденсировать, и в равновесии с полученной жидкостью будет находиться пар с еще более высоким содержанием легколетучего компонента. Так за несколько циклов испарения и конденсации можно достигнуть довольно хорошего разделения компонентов.

В лабораторном приборе для перегонки этот процесс происходит в перегонной колонке – дефлегматоре. В нем пар кипящего в колбе раствора частично конденсируется и стекает по стенкам вниз. Конденсат соприкасается с паром и обогащается малолетучим компонентом. В свою очередь, состав пара меняется по мере прохождения дефлегматора, и сверху в холодильник уходит пар, максимально обогащенный легколетучим компонентом.

Если на кривой зависимости давления пара от состава жидкости имеется экстремум, то в этой точке состав пара будет равен составу равновесной жидкости (второй закон Коновалова). Такой состав называется азеотропным. Азеотропные смеси перегоняются без изменения состава. Если экстремум положительный (максимум), то температура кипения азеотропа ниже температур кипения компонентов, если отрицательный - то наоборот.

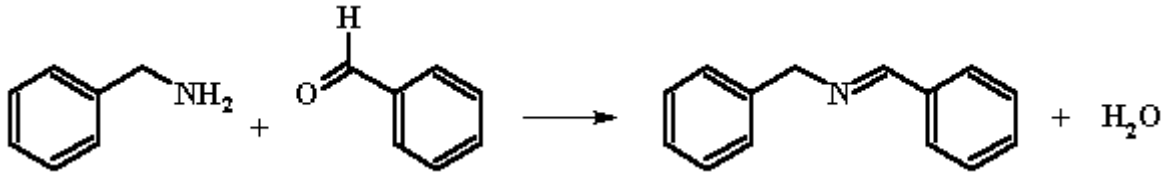
Примеры двухкомпонентных азеотропных смесей:

Компонент А	Компонент В	%А	$T_{кип}$, 8С	$T_{кип}$ (А)	$T_{кип}$ (В)

вода	HNO_3	32	121	100	83
вода	бензол	9	69	100	81
метанол	бензол	40	58	65	81

Следовательно, если мы имеем разбавленный водный раствор HNO_3, то перегонкой мы не сможем повысить концентрацию больше, чем до 68%.

Если энтальпия смешения А и В намного больше нуля, то жидкости уже не смогут смешиваться неограниченно, и на фазовой диаграмме появляется область расслоения, т.е. область сосуществования двух жидких фаз. С ростом температуры область расслоения уменьшается (так как возрастает роль энтропии) и может исчезнуть совсем. Пример - система анилин-гексан: при 20˚С максимальная растворимость гексана в анилине составляет 10%, а анилина в гексане – около 6%, тогда как выше 60˚С эти жидкости неограниченно смешиваются. Интересно, что при конденсации азеотропного пара в системе вода-бензол конденсат расслаивается, причем при комнатной температуре взаимная растворимость бензола и воды очень мала. Это свойство используют для удаления из бензольного раствора образовавшейся в результате реакции воды, например, при обратимом образовании основания Шиффа.



Реакция проводится в приборе с насадкой Дина-Старка (с отростком). Конденсат расслаивается и более тяжелая вода оседает на дно отростка, а бензол возвращается в реакционную среду. Благодаря отделению воды реакция идет до конца. Следя за количеством отделившейся воды, можно контролировать полноту протекания реакции.

Явление осмоса наблюдается, если отделить чистый растворитель от раствора мембраной, проницаемой для молекул растворителя, но непроницаемой для молекул растворенного вещества. Химический потенциал растворителя в составе раствора будет ниже, чем в чистом растворителе, и молекулы растворителя из чистой жидкости будут переходить в раствор, пока не создастся уравновешивающее давление π, называемое осмотическим. Осмос играет важную роль в жизнедеятельности клеток. Величина осмотического давления вычисляется по формуле Вант-Гоффа (с – концентрация).

$$\pi = cRT$$

Осмотическое давление в водных растворах сахарозы:

с, моль/л	π, атм	
	экспериментальное	вычисленное
0,0059	0,13	0,13
0,0585	1,32	1,31

0,2740	6,18	6,13
0,5300	13,9	11,9

Как видно из данных таблицы, формула Вант-Гоффа дает точные результаты только в случае достаточно разбавленных растворов.

Если при замерзании раствора растворитель и растворенное вещество кристаллизуются отдельно, то наблюдается понижение температуры замерзания раствора, которое пропорционально мольной доле растворенного вещества. Это понижение объясняется тем, что над раствором ниже давление пара растворителя. Следовательно, равновесие с паром над замороженным растворителем достигается при более низкой температуре.

$$\Delta T_{крист} = \frac{RT_0^2}{\lambda_{плавл}} \cdot x = K \cdot m,$$

где $\lambda_{плавл}$ – удельная теплота плавления растворителя, T_0 – температура плавления чистого растворителя, x – мольная доля растворенного вещества, m – моляльность, K – криоскопическая константа. Это уравнение справедливо только для сильно разбавленных растворов. Если растворитель и растворенное вещество кристаллизуются с образованием твердых растворов, это уравнение тоже не соблюдается. Однако на диаграммах состояния "состав-температура плавления" часто присутствует точка минимума. Она называется точкой эвтектики. Например, в системе бензол-нафталин точка эвтектики соответствует смеси, содержащей 14% нафталина, при этом температура плавления эвтектики на 10° ниже, чем температура плавления бензола и на 85° ниже температуры плавления нафталина.

Также пропорционально мольной доле растворителя возрастает температура кипения раствора.

$$\Delta T_{кипен} = \frac{RT_0^2}{\lambda_{испарен}} \cdot x = E \cdot m,$$

где $\lambda_{испарен}$ – удельная теплота испарения растворителя, T_0 – температура кипения чистого растворителя, E – эбуллиоскопическая константа.

Так как константы K и E зависят только от свойств растворителя, оба этих явления (а также и осмос) могут использоваться и использовались раньше для определения молекулярного веса различных природных соединений и полимеров,. Соответствующие методы носят название криоскопия и эбуллиоскопия.

Адсорбция и основы хроматографии.

В лекции о коллоидной химии говорилось об адсорбции молекул ПАВ на межфазных границах. Адсорбция может происходить и с малыми молекулами на поверхностях раздела газ-жидкость, газ-твердое тело и жидкость-твердое тело. Различают физическую адсорбцию, которая происходит за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий или водородных связей адсорбируемой молекулы с адсорбентом и хемосорбцию, при которой между адсорбируемыми молекулами

и атомами поверхности адсорбента образуются ковалентные связи, т.е. происходит образование поверхностного химического соединения. Как и для обычных химических реакций, для хемосорбции требуется активация (термическая или иная). В одной и той же системе в зависимости от условий может происходить как физическая адсорбция, так и хемосорбция. Например, окись углерода CO связывается на поверхности металлического палладия при низких температурах по механизму физической адсорбции (обратимо и с малым тепловым эффектом), а при высоких температурах – по механизму хемосорбции.

Ленгмюр предложил рассматривать адсорбцию как равновесный процесс образования адсорбционного комплекса между молекулой адсорбируемого вещества и активным центром на поверхности адсорбента. Тогда зависимость количества адсорбированного вещества a от c – его концентрации в растворе, или парциального давления в газовой фазе (изотерма адсорбции) описывается уравнением

$$a = a_m \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c}, \quad \text{где} \quad \ln(b) = \frac{\Delta G^{адс}}{RT}.$$

В области малых концентраций количество адсорбированного вещества пропорционально его концентрации, а по мере заполнения поверхности адсорбента кривая адсорбции выходит на насыщение (полному заполнению поверхности соответствует a_m).

Хотя модель Ленгмюра сформулирована просто и красиво, уравнение Ленгмюра хорошо работает только в области малых и больших концентраций, причем в некоторых системах насыщения адсорбции не происходит. На практике для промежуточных концентраций используется чисто эмпирическое уравнение Фрёйндлиха, которое обладает никуда не годным асимптотическим поведением.

$$a = kc^n, \text{ где } k \text{ и } n \text{ – эмпирические параметры}$$

Логарифмирование уравнения Фрёйндлиха дает линейную зависимость $\ln(a)$ от $\ln(c)$, которая которая обычно хорошо соблюдается. Так, адсорбция уксусной кислоты из водного раствора активированным углем хорошо описывается уравнением Фрёйндлиха в интервале концентраций от 0,01 до 3 моль/л.

Брунауэром, Эмметом и Теллером была предложена модель полимолекулярной адсорбции из газов, учитывающая возможность образования нескольких слоев адсорбированных молекул. При этом теплота адсорбции первого слоя отличается от теплот адсорбции остальных слоев – для них она равна теплоте испарения, а p_S – это давление насыщенного пара при данной температуре.

$$\frac{p / p_S}{a(1 - p / p_S)} = \frac{1}{a_m d} + \frac{d-1}{a_m d}\frac{p}{p_S}, \quad \text{где} \quad d = e^{(q_1 - \lambda)/RT}$$

q_1 – теплота адсорбции первым слоем, λ – теплота испарения.

Еще ряд моделей был разработан для описания процессов адсорбции на пористых адсорбентах. При этом учитывалось, что внутри пор свойства газа отличаются от свойств газа вдали от поверхности. Такова, например, модель Дубинина-Радушкевича.

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{RT\ln(p_S / p)}{E}\right)^n\right]$$

В целом же ни одна из моделей не обладает такой предсказательной силой, которая позволяла бы рассчитывать изотермы адсорбции в конкретной системе без привлечения экспериментальных данных.

В качестве адсорбентов обычно используются твердые вещества, обладающие большой удельной поверхностью и сродством к определенным типам соединений. Примеры:

Силикагель получают осаждением $SiO_2 \cdot nH_2O$ с последующим осторожным высушиванием. Образуется аморфная микропористая окись кремния с высоким сродством к полярным молекулам. В частности, силикагель используется для осушки воздуха.

Активированный уголь получают резким нагреванием древесины. При этом все летучие вещества испаряются, стенки клеток лопаются и древесина обугливается. Хорошо адсорбирует неполярные молекулы из полярной фазы.

Наконец, существует класс каркасных алюмосиликатов, называемых цеолитами. Среди них есть как природные минералы, так и синтетические соединения. Цеолиты имеют ажурный каркас из тетраэдров SiO_4 и AlO_4, а противоионы и молекулы воды заполняют пустоты и каналы. Размеры каналов различны в разных цеолитах. Например, природный цеолит минерал филлипсит состава $(K,Na)_5Si_{11}Al_5O_{32} \cdot 10H_2O$ содержит каналы с площадью сечения 9 и 12 $Å^2$. При нагревании в вакууме молекулы воды удаляются и цеолит готов к работе. Крупные молекулы не вмещаются в каналы, мелкие легко входят и так же легко удаляются, а молекулы с размером, соответствующим размерам каналов, удерживаются очень прочно. Таким образом, можно подобрать цеолит, удерживающий молекулы заданного размера. Синтетические цеолиты называют молекулярными ситами.

На селективной адсорбции основан такой мощный метод разделения веществ как хроматография. Если в колонку, наполненную адсорбентом, ввести смесь двух веществ (А и В), а потом обеспечить постоянный проток подходящего растворителя (элюэнта), то вещества А и В будут двигаться по колонке с разной скоростью и выйдут из нее по-отдельности, в разное время. Нужно только для данной пары веществ подобрать подходящий адсорбент и подходящий дифференцирующий растворитель. В лаборатории в качестве адсорбентов используют окись кремния, алюминия, а при разделении высокомолекулярных природных соединений – химически модифицированную целлюлозу.

Существуют также приборы – хроматографы. Принцип работы газового хроматографа, в котором в качестве элюэнта используется инертный газ (обычно

аргон), состоит в том, что колонка с адсорбентом постепенно нагревается, при этом через нее сначала проходят самые летучие (легкие) фракции, потом – самые тяжелые. При данном температурном режиме по времени выхода можно идентифицировать выходящее вещество. Если в качестве детектора используется масс-спектрометр, то такой метод называется хромато-масс-спектрометрия. Этот метод позволяет не только разделять смеси, но и определять молекулярную структуру компонентов смесей.

Растворы электролитов, кислот и оснований. Диссоциация воды. Буферные растворы.

При растворении в воде ионных соединений происходит электролитическая диссоциация – обратимый распад на отдельные ионы. Если диссоциация происходит практически полностью (степень диссоциации α близка к 1), то такой электролит называют сильным.

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

$$K_{дисс} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}, \quad \alpha = \frac{[A^+]}{[AB]+[A^+]}$$

При диссоциации кислот образуются ионы водорода и анионы кислотного остатка. Соответствующая константа равновесия называется константой кислотности.

$$HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$$

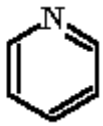
$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$$

При диссоциации основания образуются гидроксид-ионы, при этом механизм их появления может быть разным: либо молекула основания распадается на катион и гидроксид-анион, либо молекула основания присоединяет протон и высвобождает гидроксид-анион. Так происходит, например, с пиридином и другими азотистыми основаниями.

$$MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}$$

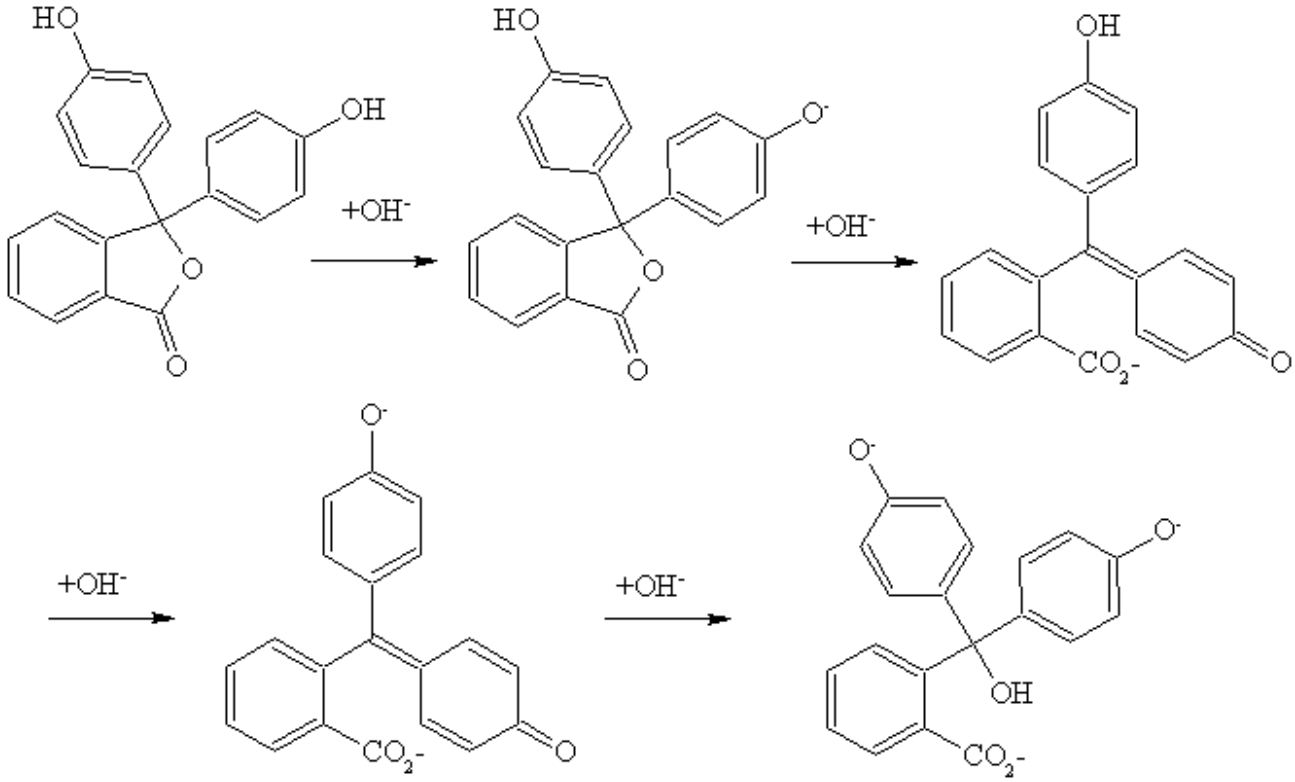
или

$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$, **например B=** 

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Вода тоже способна к диссоциации, хотя и в очень малой степени, и для нее тоже можно записать константу равновесия. Так как концентрация воды в чистой воде есть величина постоянная, то константа равновесия вырождается в ионное произведение ($K_w=[H^+][OH^-]$). С ростом температуры степень диссоциации воды заметно растет: при 0˚С $K_w=0{,}13\cdot10^{-14}$, при 22˚С $K_w=1{,}0\cdot10^{-14}$, при 90˚С $K_w=52\cdot10^{-14}$. В чистой воде концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны, однако если в воду добавить, например, кислоту, то концентрация протонов $[H^+]$ повысится, а концентрация гидроксид-ионов $[OH^-]$ понизится, так что ионное произведение останется неизменным. Антилогарифм концентрации ионов водорода называется водородным показателем и обозначается pH. Нейтральной среде при комнатной температуре соответствует pH=7, в 1Н растворе HCl pH=0, в 1Н растворе NaOH pH=14, так как эти вещества являются сильными электролитами.

Одним из методов контроля изменения pH являются pH-индикаторы. Это органические соединения, которые при различных pH существуют в виде по-разному окрашенных форм. Например, фенолфталеин в кислых и нейтральных растворах существует в виде бесцветных форм, в слабощелочном растворе – в пурпурной форме, а в сильно щелочной среде снова становится бесцветным.



Пурпурный, pH 8.2-9.8

Кислоты и основания с малыми величинами констант ионизации называются слабыми. В растворах они присутствуют в основном в недиссоциированном виде. Сила кислоты определяется величиной $pK_a=-\lg(K_a)$; аналогично для

оснований определяется величина pK_b. Если кислота способна последовательно отщеплять несколько протонов, или основание – несколько гидроксид-ионов, то каждая стадия характеризуется своей константой ионизации. Так, трехосновная фосфорная кислота является кислотой средней силы по первому иону водорода и очень слабой – по третьему. В зависимости от величины pH в растворе многоосновной кислоты может преоблать либо недиссоциированная форма, либо какой-то из анионов. Так, в растворе винной кислоты при pH<3 преобладает недиссоциированная форма, от 3 до 4,4 – моноанион (максимум при pH=3,8) и при pH>4,4 - дианион.

Кислота		pK_a	Основание	pK_b
HCl		-7	NaOH	-0,77
HNO_3		-1,64	LiOH	0,17
HN_3		4,59	этиламин	3,33
CH_3COOH		4,75	пиридин	8,77
H_3PO_4	(1)	2,12	анилин	9,42
H_3PO_4	(2)	7,20		
H_3PO_4	(3)	11,9		

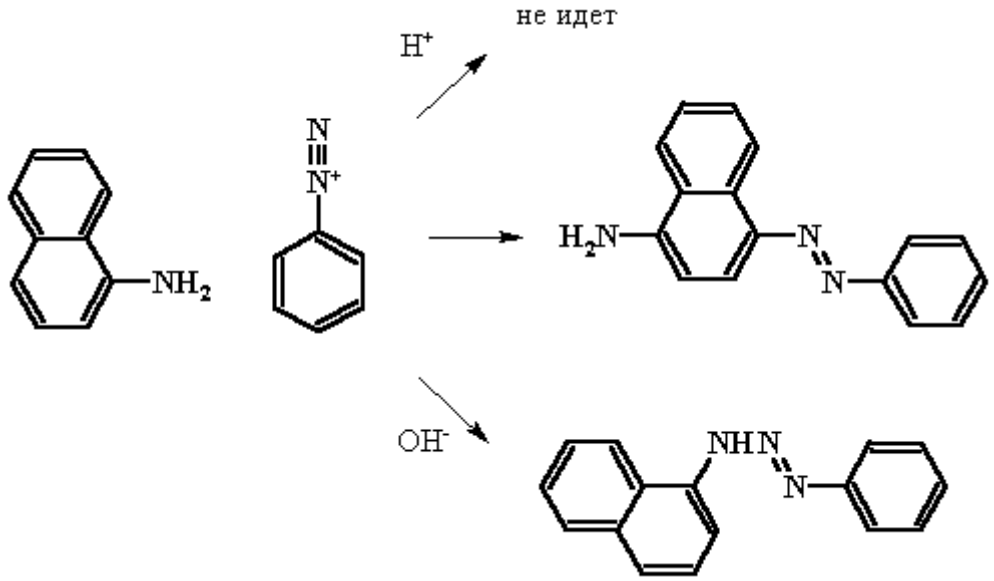
При постепенном добавлении к раствору кислоты раствора щелочи (титровании кислоты щелочью) происходит нейтрализация кислоты и pH увеличивается, сначала медленно, а когда нейтрализована практически вся кислота – быстро. При дальнейшем добавлении избытка щелочи возрастание pH замедляется. Практическое значение имеют системы, состоящие из слабой кислоты и недостатка сильного основания или слабого основания и недостатка сильной кислоты. Такие растворы называются буферными, а область концентраций, в которой pH меняется медленно, называется зоной буферного действия. Как пример рассмотрим титрование 1 л 1М раствора уксусной кислоты (относительно слабой, $K_a=1,8\cdot10^{-5}$) сильным основанием – NaOH. До начала добавления щелочи pH=2,4, а степень диссоциации кислоты – лишь 0,0042. После добавления 250, 500 и 750 мл 1М раствора NaOH pH составляет соответственно 4,3, 4,75 и 5,2. После добавления 1 л раствора NaOH мы получаем 0,5М раствор ацетата натрия, pH = 9,2. При добавлении еще 250 мл раствора NaOH pH возрастает до 13,0. pH буферной зоны зависит от силы кислоты (чем меньше K_a, тем выше pH), либо, если буферная смесь составлена из слабого основания и недостатка сильной кислоты, то от величины K_B. На практике буферные растворы обычно составляют не из кислоты и основания, а из слабой кислоты и ее соли или слабого основания и ее соли. Например, из уксусной кислоты и ацетата натрия, или из лимонной кислоты и гидрофосфата натрия (Na_2HPO_4). Интересным примером является тетраборат натрия (бура) $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$; который дает буферный раствор с pH 9,1 благодаря гидролизу:

$$Na_2B_4O_7 + 7\ H_2O = 2Na[B(OH)_4] + 2H_3BO_3$$

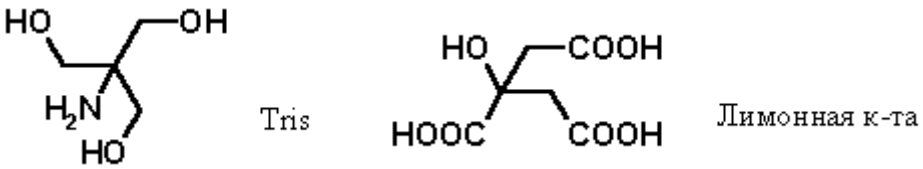
Высокое значение pH объясняется исключительной слабостью борной кислоты.

Буферные растворы применяются тогда, когда в процессе реакции надо поддерживать постоянную величину pH среды. Например, при диазотировании

нафтиламина хлоридом фенилдиазония выделяется HCl. Однако эта реакция может протекать только в нейтральной или слабокислой среде, так как в сильнокислой среде происходит протонирование аминогруппы нафтиламина и тот теряет реакционную способность, а если в систему заранее добавить избыток щелочи, то начинает идти побочная реакция образования триазена. Поэтому реакцию проводят в ацетатном буфере.



Буферные растворы Tris-HCl широко применяются в биохимии при различных манипуляциях с растворами белков, так как в них поддерживается близкая к нейтральной реакция среды. При этом исключается возможность денатурации белков из-за резкого повышения или понижения pH [Tris – трис(гидроксиметиламинометан)].



Основы теории сильных электролитов.

Сильные электролиты диссоциируют в водных растворах практически нацело. В очень разбавленных растворах сольватированные ионы находятся далеко друг от друга, так что их кулоновское взаимодействие невелико. Под действием внешнего электрического поля ионы могут двигаться, так что растворы электролитов являются проводниками, подвижность ионов, определяющая электрическое сопротивление раствора, различна. Очень высока подвижность ионов H^+ и OH^-, так как физически эти ионы почти не движутся, а по цепочкам водородных связей передается заряд.

К одному концу подходит протон, происходит сдвиг протонов вдоль цепочки, и другой протон отщепляется с другого конца. У самых маленьких ионов (Li^+, F^-) подвижность невысокая потому, что они сильно гидратируются и движутся вместе со своим сольватным окружением. Более крупные ионы сольватируются слабее, и потому имеют более высокую подвижность. При дальнейшем росте размеров ионов подвижность снова падает из-за роста сопротивления среды при движении.

Ионная электропроводность при бесконечном разведении (подвижность) λ, см²/(Ом·моль)

Катионы	λ, см²/(Ом·моль)	Анионы	λ, см²/(Ом·моль)
H^+	350	OH^-	198
Tl^+	75	I^-	79
K^+	74	ClO_4^-	67
NH_4^+	73	MnO_4^-	63
Ag^+	62	F^-	55
Li^+	39	$C_2H_5COO^-$	41
$N(C_2H_5)_4^+$	33	$H_2PO_4^-$	36

В более концентрированных растворах кулоновское взаимодействие между ионами становится заметным. Каждый ион стремится, чтобы его окружали ионы противоположного знака. Это окружение называется ионной атмосферой. В свою очередь, этот ион входит в состав ионных атмосфер своих соседей. Таким образом, ионы в растворах образуют более-менее регулярные структуры, нарушаемые броуновским движением. Ионная атмосфера создает электрическое поле, препятствующее смещению иона из равновесного положения. Из-за этого коэффициент активность ионов становится меньше единицы, а с ростом концентрации раствора его электропроводность достигает максимума, а затем падает, хотя число ионов в растворе продолжает возрастать. В образовании ионных атмосфер участвуют все ионы, какие есть в растворе, поэтому коэффициент активности должен являться функцией суммарной концентрации всех заряженных частиц. По крайней мере, так гласит теория Дебая-Хюккеля. Сумма концентраций ионов c_i с учетом их заряда q_i называется ионной силой раствора I.

$$I = \frac{1}{2}\sum c_i q_i^2$$

Теория Дебая-Хюккеля позволяет рассчитывать коэффициенты активности ионов в растворах, если I не превосходит 0,01.

$$\lg \gamma_i = -0{,}509 q_i^2 \sqrt{I}$$

При более высоких концентрациях надо учитывать специфические межионные взаимодействия, и приведенная формула перестает быть справедливой. При дальнейшем росте концентрации коэффициенты активности могут возрастать,

так как молекул воды уже не хватает для образования сольватных оболочек ионов. Например, в растворах NaCl каждый катион сольватируется 6 молекулами воды, а каждый анион - 8, что соответствует концентрации 19%, при дальнейшем повышении концентрации сольватные оболочки становятся неполными. В итоге в высококонцентрированных растворах сильных электролитов коэффициенты активности могут стать даже больше 1, т.е. лишние ионы как бы выталкиваются из раствора. Например, средний коэффициент активности $CaCl_2$ равен 1 при очень сильном разбавлении, падает до 0,5 в растворе с концентрацией 0,3М, снова возрастает до единицы при концентрации 1,3 М и при более высоких концентрациях превосходит единицу.

Введем понятие произведения растворимости, которое позволяет предсказывать условия образования осадка малорастворимой соли, являющейся сильным электролитом. Пусть у нас есть равновесие между раствором и осадком. Запишем соответствующую константу равновесия.

$$AB_n \rightleftharpoons A^{n+} + nB^-$$

$$K = \frac{[A][B]^n}{[AB]}, \quad ПР = [A][B]^n$$

Так как концентрация (активность) осадка есть величина постоянная, то постоянной величиной будет и числитель. Он и представляет собой произведение растворимости (ПР). Когда величина ПР в растворе превышается, выпадает осадок. Таким образом, для получения осадка достаточно добавить только ионы одного сорта. И наоборот, для растворения осадка достаточно связать, например, катионы в прочный комплекс. Вспомним эксперимент с осаждением и растворением солей серебра. При добавлении к осадку хлорида серебра аммиака концентрация свободных ионов серебра в растворе резко падала и величина ПР ($1{,}8 \cdot 10^{-10}$) не достигалась, в итоге осадок AgCl растворялся. Но у иодида серебра ПР намного меньше ($1{,}1 \cdot 10^{-16}$), поэтому при добавлении в раствор иодистого калия выпадал осадок AgI, который, в свою очередь, растворялся тиосульфатом натрия, образующим с ионами серебра более прочные комплексы.

Электродные потенциалы.

Если металлическую пластинку поместить в раствор соли этого металла, то либо часть атомов металла превратится в ионы и перейдет в раствор, либо часть ионов из раствора осядет на поверхности металла. В первом случае на пластинке возникнет отрицательный заряд, а во втором – положительный, и на границе металл-раствор появится скачок потенциала E, который остановит дальнейший процесс растворения или осаждения.

В электрохимии принято в качестве нуля использовать потенциал водородного электрода, на котором осуществляется равновесие между ионами водорода в растворе с активностью равной 1 (т.е., примерно 1Н) и газообразным водородом при давлении 760 мм рт. ст. Потенциалы остальных полуреакций выражаются относительно потенциала водородного электрода. ЭДС

гальванического элемента равна сумме электродных потенциалов полуреакций и должна быть положительной для самопроизвольного протекания процесса. Например,

$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$, E=-0,76

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$, E=0,34

для суммарного процесса

$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Cu + Zn^{2+}$

ЭДС = 0.34 –(-0.76) = 1.10 В, и при добавлении порошка цинка в раствор медного купороса цинк будет растворяться, вытесняя металлическую медь.

Электродный потенциал полуреакции зависит от концентраций (строго говоря, от активностей) окисленной (ox) и восстановленной (red) форм:

$E_{ox/red} = E^0_{ox/red} + \frac{0,059}{n}\lg\frac{[ox]}{[red]}$, где n – число переносимых электронов

Например, олово растворяется в соляной кислоте с выделением водорода, но в чистой воде при $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л окислительная способность ионов водорода снижается и олово с водой не реагирует. Другой практически важный пример: бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ окисляет концентрированную соляную кислоту, и при этом выделяется хлор. Однако в щелочном растворе идет обратная реакция: хлор окисляет Cr^{+3} до Cr^{+6}. Ясно, что при снижении концентрации H^+ потенциал окислительно-восстановительной полуреакции

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

будет быстро уменьшаться, а окислительная способность бихромат-иона – ослабевать.

В свое время было обнаружено, что между двумя растворами с разным pH, разделенными очень тонкой стеклянной мембраной толщиной порядка 0,01 мм, возникает разность потенциалов. Это явление можно объяснить, если учесть, что стекло немного электропроводно благодаря подвижности катионов натрия, что приводит к выравниванию потенциалов обеих поверхностей. На обеих поверхностях происходит адсорбция молекул воды и их частичная диссоциация – отщепление ионов водорода. С одной стороны, степень этой диссоциации зависит от pH растворов, с другой, она определяет скачок потенциала на границе стекло-раствор. Так образуется разность потенциалов между растворами. На этом принципе основано устройство прибора, называемого pH-метр со стеклянным электродом. Стеклянный электрод представляет собой тонкостенный стеклянный шарик, наполненный кислотой с известной величиной pH. При его погружении в анализируемый раствор по разности потенциалов определяется pH раствора.

В химии понятие об электродных потенциалах широко применяется для предсказания осуществимости окислительно-восстановительных реакций.

Неводные растворы. Влияние природы растворителя на процессы в растворах.

Как физические, так и химические свойства растворенных веществ существенно зависят от природы растворителя. Приведем ряд примеров такого влияния:

Во-первых, растворитель влияет на скорость протекания химических реакций. Пример со щелочным гидролизом сложных эфиров разбирается в теме «Химическая кинетика». Растворитель может оказывает значительное влияние на реакционную способность веществ. Например, в реакциях нуклеофильного замещения с участием галогенид-ионов их реакционная способность в протонных растворителях типа воды или спирта реакционная убывает в ряду

$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

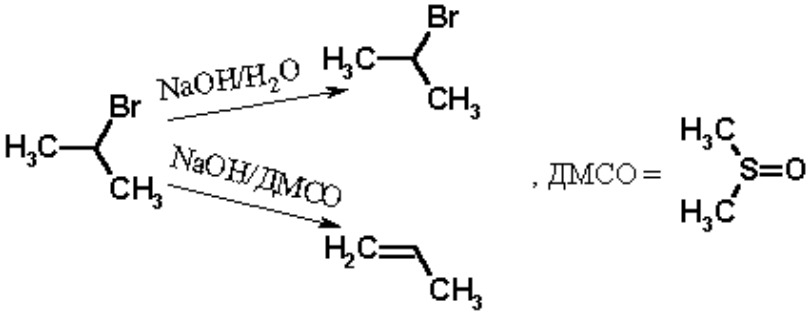
тогда как в апротонных растворителях этот ряд полностью инвертируется:

$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$,

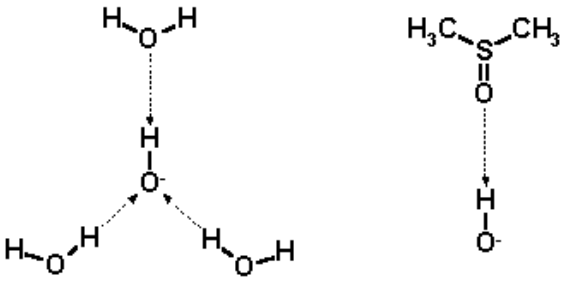
причем в среднем скорость реакции существенно возрастает.

Этот эффект обусловлен сольватацией анионов в протонных растворителях благодаря образованию водородных связей. Естественно, что сольватная оболочка малых по размеру анионов наиболее прочна. В апротонных растворителях сольватация анионов намного слабее, что и приводит к повышению их химической активности.

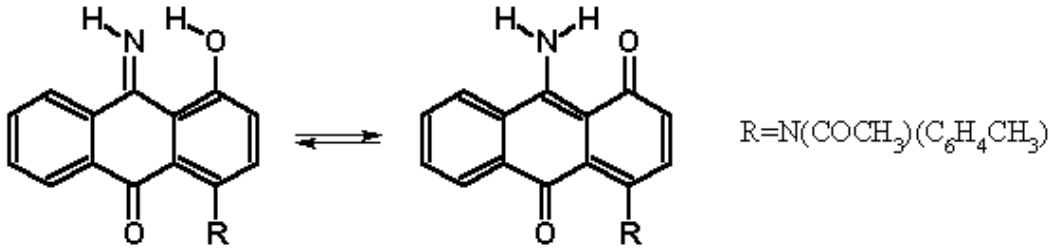
Во-вторых, в разных растворителях реакции могут приводить к разным продуктам. Например, действие на алкилгалогениды водного раствора NaOH обычно приводит к образованию соответствующих спиртов, тогда как если реакция проводится в спиртовой среде или в среде диметилсульфоксида, то вместо замещения атома галогена происходит отщепление галогеноводорода с образованием алкена.



Это объясняется тем, что в водной среде ионы OH^- образуют водородные связи с участием как атома O, так и атома H, тогда как в среде апротонного диметилсульфоксида – только через атомы H, что приводит к значительному повышению основности гидроксид-иона.

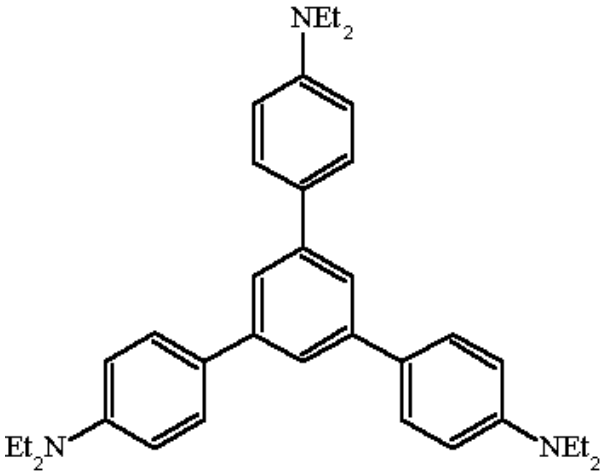


В-третьих, влияние растворителя может вызывать в молекулах растворенного вещества таутомерные превращения. Например, представленное производное антрахинона может существовать в двух таутомерных формах, причем при переходе от неполярных растворителей к полярным равновесие полностью смещается слева направо. Так, бензольный раствор имеет желтый цвет, а спиртовой –малиновый, а причиной этого изменения является лишь перемещение атома водорода от кислорода к азоту.



Четвертым примером является различная растворимость веществ в разных растворителях. Если в системе содержатся две несмешивающиеся жидкости, то растворенное вещество сконцентрируется там, где выше его растворимость. На этом основан метод экстракции. Например, из водного раствора иод можно экстрагировать четыреххлористым углеродом. Экстракция является важным лабораторным и промышленным процессом. Она возможна не только в системе "жидкость-жидкость", но и в системе "жидкость-твердое тело". В пищевой промышленности сейчас широко используется экстракция сверхкритическим диоксидом углерода, например, так удаляется холестерин из яичного порошка. Как растворитель сверхкритический CO_2 близок по свойствам к хлороформу, но в отличие от органических растворителей он не имеет запаха и не загрязняет биосферу. Другой пример - экстракции солей металлов из водных растворов в виде внутрикомплексных соединений. Так как получающиеся комплексные молекулы не имеют заряда, они могут эффективно извлекаться из воды неполярными органическими жидкостями. Этот метод используется для очистки сточных вод гальванических производств.

Пятый пример - это сольватохромия, то есть изменение энергии электронных переходов (и цвета) красителей в растворах при изменении растворителя.



Положение максимума флуоресценции изображенной здесь молекулы при переходе от раствора в неполярном изооктане к раствору в полярном метаноле смещается на 50 нм, переходя из ультрафиолетовой в видимую область. В отличие от таутомерии, сольватохромное изменение длины волны происходит плавно, а не скачком, и структура растворенной молекулы под действием растворителя не изменяется, но в ней изменяется распределение электронной плотности. Растворы иода в различных органических растворителях тоже различаются по цвету.

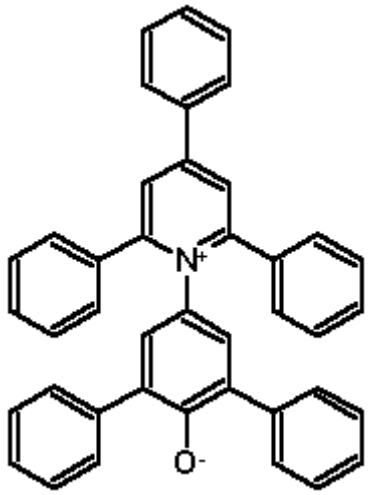
Говоря о растворителях, мы несколько раз употребляли темины «полярный» и «неполярный». Полярность растворителя и ее влияние на строение и свойства молекул растворенного вещества можно охарактеризовать количественно с применением очень простой модели, в которой растворитель представляется в виде однородного поляризуемого диэлектрика. Такая модель называется континуальной. Представим себе, что молекула находится в полости внутри диэлектрика. Размер полости определяется ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов. Если в молекуле электронная плотность распределена неравномерно, то на поверхности диэлектрика возникнут наведенные заряды, величина которых будет пропорциональна поляризуемости диэлектрика. А поляризуемость является функцией диэлектрической проницаемости ε растворителя. В квантовохимических расчетах эффекты сольватации можно моделировать, включая поле, создаваемое поляризованным диэлектриком, в гамильтониан отдельной молекулы. В результате энергия образования молекулы уменьшается на величину энергии ее взаимодействия с растворителем. Как видите, даже при пренебрежении специфическими взаимодействиями между растворителем и молекулами растворенного вещества можно получать вполне разумные значения энергии сольватации молекул и ионов.

Вычисленная и экспериментальная энергия гидратации, кДж/моль

	$\Delta E_{выч}$	$\Delta H_{эксп}$		$\Delta E_{выч}$	$\Delta H_{эксп}$
NH_4^+	381	368	CH_3OH	23	44
$N(C_2H_5)_4^+$	200	238	CH_3NH_2	40	43
H_2O	32	42	Ацетон	68	31
NH_3	39	35	Пиридин	50	51

Полная поляризуемость растворителя складывается из двух составляющих: электронной и ориентационной. Электронная поляризация происходит практически мгновенно, и ее величина связана с коэффициентом преломления вещества *n*. Ориентационная поляризация заключается в изменении взаимного расположения молекул в электрическом поле и является более медленным процессом. При быстром изменении в молекуле растворенного вещества (например, переходе в возбужденное состояние при поглощении кванта света) окружающие ее молекулы растворителя мгновенно поляризуются по-новому, но их ориентация измениться не успевает. Поэтому эффекты электронной и ориентационной поляризуемости растворителя различаются. Поляризуемость неполярных жидкостей (гексан) практически полностью определяется электронной составляющей, тогда как с ростом полярности растет роль ориентационных эффектов. Таким образом, в рамках континуальных представлений полярность растворителя характеризуется величинами ε и n^2.

В химии широко применяются различные эмпирические шкалы полярности растворителей. Например, одна из них основана на сольватохромии бетаинового красителя.

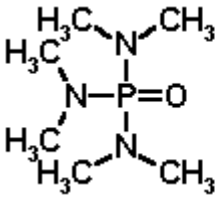


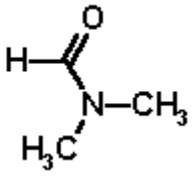
При переходе от неполярных к полярным растворителям его максимум поглощения смещается через весь видимый диапазон - почти на 500 нм. В этой шкале, обозначаемой E_T^N, вода имеет значение 1.0, а тетраметилсилан 0.0. Большинство остальных растворителей располагаются между этими значениями.

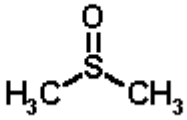
Физические константы и эмпирические параметры растворителей

	ε	n^2	E_T^N	Параметры Тафта				DN
				π*	α	β	δ_H	
гексан	1.89	1.89	0.009	-0.08	0	0	7.3	
CCl_4	2.23	2.13	0.052	0.28	0	0	8.6	
Бензол	2.28	2.25	0.111	0.59	0	0.10	9.2	
$(C_2H_5)_2O$	4.25	1.83	0.117	0.27	0	0.47	7.4	19.2
$CHCl_3$	4.81	2.09	0.259	0.58	0.44	0	9.3	
CH_3COOEt	6.02	1.88	0.228	0.55	0	0.45	9.1	17.1
Пиридин	12.3	2.28	0.302	0.87	0	0.64	10.7	33.1

Ацетон	20.6	1.85	0.355	0.71	0.08	0.48	9.9	17.0
Этанол	25.1	1.85	0.654	0.54	0.83	0.77	12.7	
ГМФА	29.3	2.12	0.272	0.87	0	1.05		38.8
Нитробензол	34.8	2.41	0.324	1.01	0	0.39	10.0	4.4
ДМФА	36.7	2.04	0.386	0.88	0	0.69	12.1	26.6
ДМСО	48.9	2.18	0.444	1.00	0	0.76	12.0	29.8
H_2O	80.4	1.78	1.000	1.09	1.17	0.18	23.4	18.0


= ГМФА


= ДМФА

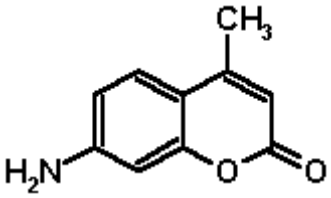

= ДМСО

Как видно из таблицы, степень корреляции между E_T^N и ε не очень высока, так как параметр E_T^N отражает не только общую полярность растворителя, но и его способность образовывать водородные связи.

Тафтом и др. была предложена универсальная эмпирическая шкала, включающая 4 параметра. Параметр π* отражает неспецифическую полярность, т.е. способность растворителя стабилизировать заряды. Параметры α и β отражают способность растворителя образовывать водородные связи: α растет с ростом активности атома водорода в молекуле растворителя, а β - с ростом активности неподеленной электронной пары. У апротонных растворителей α =0. Для большинства растворителей величины π*, α и β находятся в диапазоне от 0 до 1. Параметр δ_H есть параметр Хильдебранда, который отражает затраты энергии на разрыв связей между молекулами растворителя для образования полости, которую занимает молекула растворенного вещества. Он равен квадратному корню из отношения теплоты парообразования к объему 1 моля жидкости. Любое свойство растворенного вещества XYZ может быть выражено в виде уравнения

$XYZ = XYZ_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta + h\delta_H$, где XYZ_0, s, a, b и h – параметры для данного соединения.

Например, положение максимума поглощения в спектре поглощения лазерного красителя 7-амино-4-метилкумарина выражается в виде корреляционного уравнения



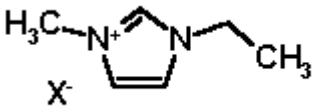
ν (см$^{-1}$) = 26710 – 2020π* –1580α –1320β, r = 0,997

которое показывает, что вклад от образования водородных связей в данном случае примерно равен по величине вкладу от неспецифической полярности.

Свободная энергия растворения иодида тетраэтиламмония хорошо аппроксимируется с использованием двух параметров - π^* и δ_H. Второе слагаемое отражает выигрыш энергии за счет сольватации ионов, а третье - затрату энергии на образование полости. Стандартная ошибка составляет лишь 0,8 кДж/моль.

$\Delta G_{раств} = 38{,}7 - 61{,}2\pi^* + 1{,}51\delta_H$ кДж/моль

Несколько слов о так называемых ионных жидкостях. Это соли, содержащие органические катионы, температура плавления которых не очень высока. Многие из них являются жидкими уже при комнатной температуре. Применение ионных жидкостей в качестве растворителей является динамично развивающейся областью. Интерес к ним вызван тем, что, во-первых, они высоко полярны, во-вторых, многие из них не смешиваются и не реагируют с водой - что резко отличает их от обычных полярных растворителей, в-третьих, они не обладают способностью к специфической сольватации, что опять же отличает их от обычных полярных растворителей. Эти три причины объясняют, почему многие химические реакции идут в ионных жидкостях совсем не так, как в традиционных растворителях. В-четвертых, они практически нелетучи, что делает их экологически безопасными. Сейчас активно идет разработка технологических процессов, в которых ионные жидкости используются как реакционная среда или как экстрагенты.



$X^-=AlCl_4^-$, т. пл. 7°C

$X^-=CF_3SO_3^-$, т. пл. -9°C

Электролитическая диссоциация в неводных растворах. Теории кислот и оснований.

Не только вода, но и другие растворители, например, аммиак [-lg(K) = 30], уксусная кислота [-lg(K) =13], серная кислота [-lg(K) =3.6] способны к самодиссоциации. Для того, чтобы рассматривать реакции в таких растворах как кислотно-основные равновесия, понадобилось расширить понятие кислот и оснований, которое мы пока применяли только к водным растворам. Согласно классическому определению Аррениуса, кислота есть вещество, диссоциирующее в водном растворе с образованием ионов H^+, а основание есть вещество, диссоциирующее с образованием ионов OH^-. Мы уже сталкивались с ограниченностью этого определения, когда обсуждали константы основности органических оснований - они не содержат гидроксид-ионов, но способны присоединять протоны.

Таким образом, мы стихийно использовали протонную концепцию Бренстеда-Лоури: кислота - это вещество, способное отдавать протоны, а основание - это вещество, способное присоединять протоны. В соответствии с этим определением, в жидком аммиаке NH_4^+ - кислота (аналог H_3O^+ в водных растворах), а NH_2^- - основание (аналог OH^-). Из этого определения есть одно

важное следствие: продуктом присоединении протона к основанию B является кислота BH^+, а при диссоциации кислоты AH образуется основание A^-. Таким образом, с каждым основанием сопряжена кислота и с каждой кислотой - основание. Относительная сила кислот и оснований по Бренстеду-Лоури определяется через константу равновесия реакции

$A_1 + B_1 \rightarrow A_2 + B_2$

$$K = \frac{[A_2][B_2]}{[A_1][B_1]}$$

Это выражение дает кислотность A_1 относительно основания B_1. Обычно B_1 - растворитель.

Однако существуют примеры самодиссоциации, при которых не происходит образования протонов:

$2BrF_3 \rightarrow BrF_2^+ + BrF_4^-$

$2ICl \rightarrow I^+ + ICl_2^-$

Кроме того, в некоторых реакциях, катализируемых протонными кислотами, каталитический эффект может быть получен и при использовании некоторых галогенидов металлов, таких как $AlCl_3$ или $SnCl_4$. С точки зрения модели Бренстеда-Лоури проинтерпретировать эти факты невозможно. Для этого Льюисом было дано наиболее общее определение: кислота - это молекула или ион, обладающая низколежащей вакантной орбиталью, способная акцептировать электронную пару, а основание - это молекула или ион с высоколежащей занятой орбиталью, способная быть донором электронной пары. В приведенных выше примерах BrF_2^+ и I^+ - кислоты.

Под такое определение подпадают все реакции донорно-акцепторного типа и реакции комплексообразования. Так, протонирование молекулы аммиака с образованием иона аммония и донорно-акцепторное взаимодействие NH_3 с BF_3 в равной степени могут быть названы реакциями нейтрализации.

Пирсоном на основе обобщения эмпирического материала была проведена классификация кислот и оснований Льюиса на жесткие и мягкие. При этом константы стойкости комплексов, образованных жесткой кислотой и жестким основанием или мягкой кислотой и мягким основанием, в среднем больше, чем при перекрестном взаимодействии - мягкого с жестким. Например, молекула CO, свойства которой обсуждались в теме "координационные соединения" - мягкое основание, и оно образует комплексы с мягкими кислотами - металлами платиновой группы в низких степенях окисления, но не реагирует с жесткими кислотами - протоном и катионами непереходных металлов. Напротив, молекула воды - жесткое основание. Она присоединяет протон и образует кристаллогидраты с солями щелочноземельных металлов. Существуют основания Льюиса, содержащие как мягкий, так и жесткий центры. Так, нитрит-ион (основание) образует связи с жесткими кислотами через атом кислорода, а с мягкими кислотами - через атом азота. Молекула диметилсульфоксида образует связь через атом кислорода с катионами металлов, относящимися к группе жестких, и через атом серы с мягкими кислотами - металлами платиновой

группы. Таким образом, мягкость и жесткость связаны с наличием или отсутствием в комплексе π-взаимодействий металл-лиганд, о которых тоже говорилось в теме "координационные соединения".

Химическая кинетика.

Предмет химической кинетики – скорость и механизмы химических реакций. Химические реакции бывают гомогенные, т.е. протекающие во всем объеме фазы, и гетерогенные, т.е. протекающие на поверхности раздела фаз. Мы будем обсуждать преимущественно кинетику гомогенных реакций, так как кинетика гетерогенных реакций более сложна ввиду того, что в гетерогенных процессах надо учитывать также процессы тепло- и массопереноса (диффузии), адсорбции и т.д.

Формальная кинетика: некоторые определения.
Пусть имеется реакция, описываемая стехиометрическим уравнением

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots \rightarrow b_1B_1 + b_2B_2 + \ldots$$

где A_i - реагирующие вещества, B_i - продукты реакции, a_i и b_i - стехиометрические коэффициенты. Например,

$$4MnO_2 + 4FeSO_4 = 4MnSO_4 + 2Fe_2O_3 + O_2 \qquad (1)$$

Тогда <u>скорость реакции *w*</u> по каждому из участников (A_i и B_i) определяется как производная соответствующей концентрации ($[A_i]$ и $[B_i]$) по времени, с учетом знака, так как скорость реакции – величина положительная:

$$w(A_i) = -\frac{d[A_i]}{dt}, \quad w(B_i) = \frac{d[B_i]}{dt}, \qquad \text{и т. д.}$$

<u>Скорость реакции в целом</u> определяется как

$$w = \frac{1}{a_1}w(A_1) = \frac{1}{a_2}w(A_2) = \ldots = \frac{1}{b_1}w(B_1) = \ldots$$

<u>Элементарная реакция</u> - это реакция, протекающая в одну стадию и механизм которой описывается стехиометрическим уравнением.

<u>Основной постулат химической кинетики</u> гласит, что скорость элементарной реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Пусть реакция

$$aA + bB \rightarrow \text{продукты}$$

является элементарной. Тогда

$$w = k(T)\,[A]^a\,[B]^b \qquad (2)$$

Коэффициент пропорциональности *k* называется константой скорости реакции и его величина зависит от температуры. Это правило было установлено эмпирически и носит название "закон действия масс".

Для элементарных реакций вводится также понятие молекулярности. Молекулярность реакции равна числу частиц, одновременно вступающих во взаимодействие. Молекулярность всегда целочисленна и положительна. Известны моно-, би- и тримолекулярные процессы. Тримолекулярных реакций известно очень немного, например

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Отсутствие реакций более высокой молекулярности объясняется крайне малой вероятностью одновременного столкновения четырех и более молекул.

Большинство реакций являются сложными. Такова, например, реакция (1). Сложная реакция протекает в несколько стадий, каждая из которых является элементарной реакцией. Для каждой из стадий выполняется соотношение (2), но оно не выполняется для реакции в целом.

Однако очень часто скорость сложной реакции можно описать описывается выражением, похожим на (2):

$$w = k(T)\,[A]^{n_A}\cdot[B]^{n_B}$$

При этом коэффициенты n_A и n_B , которые называются порядками реакции по веществам А и В, не равны стехиометрическим коэффициентам. Они могут быть как целыми, так и дробными, как положительными, так и отрицательными. Их сумма $n = n_A + n_B$ называется порядком реакции в целом. По мере протекания сложной реакции как порядки по отдельным веществам, так и ее порядок в целом могут изменяться.

Продемонстрируем зависимость скорости реакции от концентрации реагентов на примере реакции Ландольта. Она заключается в окислении сульфита натрия иодатом калия в слабокислой среде. Один раствор содержит Na_2SO_3, крахмал и немного серной кислоты, а второй раствор – KIO_3, взятый в значительном избытке. При сливании растворов в системе происходят следующие реакции (записанные в ионном виде):

$$IO_3^- + 3SO_3^{2-} = I^- + 3SO_4^{2-}$$
$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$$
$$I_2 + SO_3^{2-} + H_2O = 2I^- + H_2SO_4$$

До тех пор, пока в системе еще присутствуют сульфит-ионы, молекулярный иод не выделяется, так как он сразу же восстанавливается сульфитом до I^-. Однако после того, как весь сульфит израсходуется, I^- будет окислен иодатом до I_2, и образование окрашенного в синий цвет иодкрахмального комплекса послужит сигналом окончания реакции.

Оказывается, что если разбавить раствор иодата, оставляя общий объем постоянным, то время “до посинения” увеличивается пропорционально степени разбавления. Таким образом, скорость реакции линейно зависит от концентрации KIO_3.

С точки зрения кинетической теории, все реакции обратимы, то есть протекают как в прямом, так и в обратном направлении, но с разными скоростями. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными друг другу, наступает положение равновесия. Рассмотрим обратимую элементарную реакцию, механизм которой соответствует уравнению

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

Тогда $w_1 = k_1[A]\cdot[B]$, $w_2 = k_2[C]\cdot[D]$, а условием равновесия является $w_1 = w_2$, следовательно

$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$, где К - константа равновесия.

Однако если продукты реакции выводятся из сферы реакции, то равновесие будет смещаться и реакцию можно заставить протекать только в одном направлении. Такие реакции называются необратимыми. Практически необратимыми являются также реакции, константа равновесия для которых очень велика.

Формальная кинетика – простые кинетические системы.

Приведем некоторые простые кинетические уравнения, т. е. уравнения, описывающие зависимость концентрации от времени. Подробные выводы и обсуждение этих уравнений даются практически во всех учебниках по химической кинетике.

В реакциях нулевого порядка скорость не зависит от концентрации (с)

$-\frac{dc}{dt} = k,$ тогда $c(t) = c_0 - kt$. Размерность k - моль/с

Нулевой порядок наблюдается в некоторых фотохимических реакциях, когда скорость реакции определяется количеством поглощенного света, а не концентрацией вещества. В каталитических реакциях при наличии большого избытка субстрата (реагирующих веществ) скорость тоже не будет зависеть от концентрации субстрата, а только от количества катализатора.

Для реакций первого порядка

$-\frac{dc}{dt} = kc,$ и $c(t) = c_0 e^{-kt}$, размерность k - c^{-1}

Для реакций второго порядка типа $2A \rightarrow B + C$ (например, $2NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2$)

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2, \quad c(t) = \frac{c_0}{c_0 kt + 1}$$, размерность k – л/(моль·с)

Последовательные реакции первого порядка. Пусть имеет место сложная реакция, описываемая схемой:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

Начальная концентрация A = A_0 . К моменту времени t концентрация веществ A и C составляет [A] и [C] моль/л. Тогда [B] = A_0-[A]-[C].

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A], \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

Интегрирование дает:

$$[A] = A_0 e^{-k_1 t}$$

$$[B] = k_1 A_0 \frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}$$

$$[C] = A_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

Концентрация продукта B проходит через <u>максимум</u> в момент времени t_{max}

$$t_{\max} = \frac{\ln(r)}{k_1(r-1)}, \quad \text{где} \quad r = \frac{k_2}{k_1}.$$ Если k_1=k_2, то t_{max} = 1/k_1

В этот момент она равна

$$[B]_{\max} = \frac{A_0}{r-1} \left[e^{-\frac{\ln(r)}{r-1}} - e^{-\frac{r\ln(r)}{r-1}} \right]$$

Отметим, что $[B]_{max}$ зависит только от соотношения констант скоростей r и не зависит от абсолютных значений k_1 и k_2. Далее [B] уменьшается.
Рассмотрим 2 предельных случая:

1. $k_1 << k_2$. Тогда [C] ≈ $A_0 \cdot (1-e^{-k_1 t})$, т.е. реакция имеет первый порядок по продукту C, причем ее скорость определяется первой стадией.

2. $k_1 >> k_2$. Тогда [C] ≈ $A_0 \cdot (1-e^{-k_2 t})$, т.е. также первый порядок по C, но скорость определяется второй стадией.

<u>Вывод</u>: скорость многостадийного процесса определяется скоростью наиболее медленной стадии.

В случае, когда $k_1 << k_2$, в системе быстро устанавливается так называемый <u>стационарный режим</u>, при котором скорость изменения концентрации

промежуточного вещества B становится малой по сравнению со скоростями расходования A и образования C. Это позволяет сформулировать приближение стационарных концентраций:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \approx 0$$

Приближение стационарных концентраций довольно часто используется в сложных системах, для которых трудно или невозможно получить полное аналитическое решение.

Одним из таких случаев является кинетическая модель Михаэлиса-Ментен, которую часто используют для описания реакций ферментативного катализа (см. ниже).

Пусть субстрат (исходное вещество) S превращается в продукт P в присутствии катализатора E (энзим, фермент). Реакция происходит через промежуточную стадию - комплекс энзим-субстрат, образование которого является обратимым процессом.

$$\mathbf{S + E} \underset{\mathbf{k_2}}{\overset{\mathbf{k_1}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{ES} \xrightarrow{\mathbf{k_3}} \mathbf{E + P}$$

Катализатор E присутствует в системе в виде самого себя, а также в виде комплекса с субстратом; E_0 = [E]+[ES] – общая (и исходная) концентрация катализатора. Тогда скорость образования продукта P равна

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_3 E_0 [S]}{[S] + K_M}, \text{ где } K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \text{ - константа Михаэлиса.}$$

Если концентрация субстрата очень велика ([S] >> K_M), то скорость образования продукта перестает от нее зависеть и при данном количестве катализатора E_0 асимптотически стремится к величине $w_{max} = k_3 \cdot E_0$, иначе говоря, реакция в этой области [S] имеет нулевой порядок по субстрату.

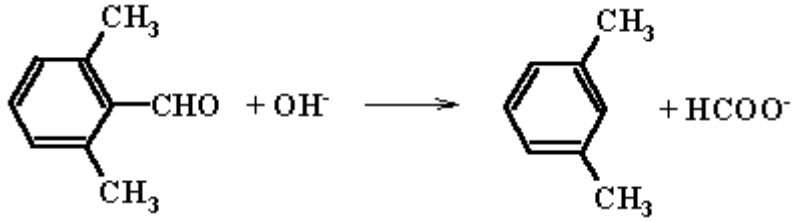
Подставляя w_{max} в выражение для скорости реакции, уравнение Михаэлиса-Ментен можно переписать в виде:

$$w = \frac{d[P]}{dt} = \frac{w_{max}[S]}{[S] + K_M}$$

Обратная задача: от кинетических данных – к механизму.

Составление кинетических уравнений для реакции, механизм (т. е. последовательность элементарных стадий, побочные реакции и т. д.) которой известен, с их последующим решением, т. е. получением зависимостей концентраций от времени, называется прямой задачей кинетики. Обычно же тем, кто исследует кинетику реакции, приходится решать обратную задачу - по результатам кинетических измерений, проводимых в разных условиях, устанавливать возможные механизмы реакций.

Рассмотрим в качестве примера реакцию деформилирования 2,6-дихлорбензальдегида.



На первый взгляд можно предположить, что эта реакция является элементарной. Однако в этом случае кинетическое уравнение имело бы следующий вид:

$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][\mathrm{OH}^-]$, где [A] – концентрация альдегида

В действительности же экспериментальные данные описываются уравнением

$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][\mathrm{OH}^-]^n$, где $1<n<2$ в зависимости от pH раствора:

n стремится к 2 при низкой и к 1 при высокой концентрации OH^--ионов. Зависимость порядка реакции от концентрации реагента дает основание предположить, что реакция деформилирования является сложной. Эту зависимость можно объяснить, используя модель, включающую три изображенных ниже элементарных стадии, причем первая из них является обратимой, а общая скорость реакции определяется второй стадией, как самой медленной.

(Ar – арильная группа, в данном случае - 2,6-дихлорфенил)

Тогда с повышением концентрации гидроксид-ионов (начиная от величины, близкой к 10^{-7} моль/л) концентрация промежуточного продукта растет сначала практически линейно, что дает второй порядок по OH^- на второй стадии, а затем ее рост замедляется, и в сильнощелочной среде свободного альдегида в системе практически нет, что приближает *n* к единице. Отметим, что таким путем нельзя доказать, что предложенный механизм есть единственно верное решение проблемы. Мы всего лишь дали объяснение имеющимся экспериментальным данным, но не исключено, что эти данные можно объяснить

и с помощью какого-то другого механизма. Также в каких-то других условиях могут быть получены новые экспериментальные данные, которые не будут укладываться в предложенную схему.

Только для очень малого числа систем механизмы реакций известны во всех деталях, т.е. определены все промежуточные элементарные реакции, а также все побочные процессы. Для большинства реакций известен только так называемый "химизм", т.е. только основные элементарные стадии, наиболее важные в кинетическом отношении.

Энергия активация реакции, путь реакции, переходные и промежуточные состояния.

Еще в XIX веке было экспериментально установлено, что константы скоростей в кинетических уравнениях зависят от температуры, причем с повышением температуры скорость элементарных реакций всегда растет. Эта зависимость описывается эмпирическим уравнением Аррениуса

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B, \text{ или } k = k_0 e^{-\frac{A}{T}},$$

где A и B – эмпирические параметры для данной реакции. По теории Аррениуса отношение числа активных , т. е. способных вступать в реакцию молекул к их общему числу составляет $e^{-(E/RT)}$, где E – энергия активации. Тогда повышение скорости реакции с ростом температуры определяется увеличением числа активных молекул.

Можно ли полностью вывести константы скоростей реакций из молекулярных свойств? Первой была предложена модель, известная как “теория активных столкновений”. В ее основе лежит постулат о том, что реакции происходят в результате столкновения молекул, причем не всякое столкновение приводит к реакции. Активным является только такое столкновение, энергия которого превосходит некоторое пороговое значение, называемое энергетический барьер реакции. Для некоторых систем расчеты с использованием этой модели давали хорошую оценку констант скоростей, но в большинстве случаев рассчитанные константы оказывались намного больше экспериментальных. Для того, чтобы примирить эти противоречия, было сделано допущение, что к реакции приводит не всякое соударение, а только такое, при котором молекулы реагента должным образом ориентированы друг относительно друга.

Модель следующего поколения, известная как “теория переходного состояния”, или иначе активного (или активированного) комплекса, была разработана в 30-х годах XX века и с некоторыми уточнениями актуальна и сейчас.

Эта теория основана на достаточно бесспорном предположении, что на пути химической реакции от исходных веществ к продуктам система должна пройти через какое-то переходное состояние. Что это за состояние?

Рассмотрим взаимодействие атома с двухатомной молекулой, в результате которого образуется новая двухатомная молекула.

$$A + BC \rightarrow AB + C$$

Пусть в процессе превращения система остается все время линейной. Тогда потенциальная энергия системы является функцией двух переменных: расстояний r(A-B) и r(B-C). Мы можем построить поверхность потенциальной энергии (ППЭ) такой системы в виде карты в координатах r(A-B) и r(B-C) с энергетическими изолиниями. По мере сближения атомов A и B равновесное расстояние B-C увеличивается – система при этом движется по дну ложбины, а ее энергия возрастает. Наконец мы достигаем перевала – седловой точки ППЭ. Дальше путь идет либо назад, либо по другой ложбине вниз – к продуктам. При таком движении преодолевается наименьшая возможная высота, следовательно, затрачивается наименьшая энергия. Такой процесс можно представить следующей схемой:

$$A + BC \rightarrow A...B...C \rightarrow AB + C,$$

где A...B...C – переходное состояние, соответствующее седловине.

Путь реагирующей системы по дну ложбины называется координатой реакции. Сечение ППЭ вдоль координаты реакции дает нам энергетический профиль реакции, на котором седловина является точкой максимума. Из такой схемы видно, что принципиально любая реакция является обратимой, однако если энергия продуктов намного меньше, чем исходных веществ, то осуществить обратную реакцию будет намного труднее, чем прямую.

Теперь мы можем вывести, хотя и очень нестрого, основные уравнения теории активированного комплекса. Вернемся к модельной реакции A + BC и т. д. Пусть распад активированного комплекса в сторону продуктов реакции происходит необратимо. С учетом образования переходного состояния схема процесса запишется как

$$A + BC \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ABC^{\#} \xrightarrow{k_3} AB + C\ ,$$

где $ABC^{\#}$ - переходное состояние. Отношение $k_1/k_2 = K^{\#}$ есть константа образования активного комплекса. В свою очередь, $K^{\#}=[ABC^{\#}]/[A][BC]$. Тогда скорость реакции равна

$$k[A][BC] = w = k_3[ABC^{\#}] = k_3 \cdot K^{\#}[A][BC]$$

Так как переходное состояние соответствует седловой точке ППЭ, все первые производные энергии этого состояния по координатам равны нулю и для него можно определить нормальные колебания и ввести вращательные и поступательные степени свободы. Тогда можно использовать аппарат статистической термодинамики и выразить $K^{\#}$ через Q_i – статистические суммы по состояниям для A, BC и переходного состояния. Однако одной из

колебательных мод переходного состояния – той, которая направлена вдоль пути реакции – соответствует мнимая частота, так как это колебание приводит к распаду активированного комплекса, который имеет, таким образом, характеристическое время жизни $\tau^{\#}$

$\tau^{\#} = \frac{hN_A}{RT}$, где R и N_A - газовая постоянная и число Авогадро

Итоговое выражение для константы скорости k выглядит следующим образом:

$$k = \frac{RT}{N_A h} \frac{Q^{\#}}{Q_A Q_{BC}} e^{-\frac{E_1}{RT}},$$

где первый предэкспоненциальный сомножитель есть k_3 ($1/\tau^{\#}$) и определяет скорость распада активированного комплекса, а второй – константа его образования $K^{\#}$. Хотя при выводе мы использовали весьма некорректное допущение о том, что переходное состояние, являющееся неравновесным, может быть описано с использованием формализма, применимого только к равновесным системам, приведенная выше формула для константы скорости может быть получена и более строгим путем. Таким образом, зная молекулярные постоянные исходных веществ и переходного состояния, то есть их строение и колебательные частоты, можно рассчитать константу скорости.

Константу образования переходного состояния можно также записать в так называемой термодинамической форме, по аналогии с обычной константой равновесия, введя понятия энтальпии и энтропии активации.

$$k = \frac{RT}{N_A h} e^{-\frac{\Delta S^{\#}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{\#}}{RT}}$$

В отличие от уравнения Аррениуса, в этой формуле константа скорости k зависит от температуры не только экспоненциально, но еще и линейно. Однако при относительно небольших изменениях температуры вклад линейного члена незаметен на фоне экспоненциального.

ППЭ может иметь довольно сложную форму, так что на пути реакции будет преодолеваться не один, а несколько максимумов. В таком случае состояние, соответствующее промежуточному минимуму, называют промежуточным состоянием. Если минимум достаточно глубокий, то можно говорить о том, что реакция является сложной и разделить ее на элементарные стадии. Иногда промежуточные продукты можно выделить.

Определить строение и спектр переходного состояния экспериментальным путем обычно не удается. Поэтому одной из главных задач квантовой химии является расчет переходных состояний и поверхностей потенциальной энергии, моделирование пути и профиля реакций. Для относительно сложной системы полное определение ППЭ требует очень много времени, кроме того,

многомерные ППЭ трудно анализировать. Поэтому обычно расчеты проводят в окрестностях седловых точек и вдоль дна ложбин – пути реакции. Седловые точки могут быть найдены, если при оптимизации геометрии минимизируется не энергия, а ее градиент. Сама седловая точка является точкой неустойчивого равновесия, так что в ней градиент равен нулю. В седловой точке одна из колебательных частот должна иметь мнимую величину – это главный признак, по которому ее отличают от других точек равновесия. Соответствующая колебательная мода задает направление, вдоль которого происходит диссоциация переходного состояния.

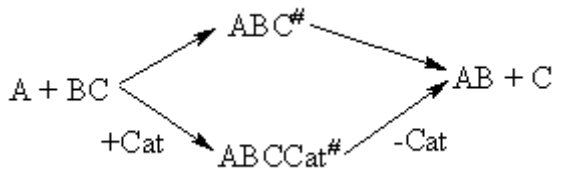
Для того, чтобы промоделировать путь реакции, используются два алгоритма, называемые «внутренняя координата реакции» (IRC, intrinsic reaction coordinate) и «динамическая координата реакции» (DRC, dynamical reaction coordinate). Согласно алгоритму IRC путь реакции совпадает с направлением наиболее крутого спуска из седловой точки.

Однако в быстрых процессах путь системы может отклоняться от дна ложбин. Представим себе, как скатывается по изогнутому желобу шар: на поворотах он будет наезжать на борта желоба. Алгоритм DRC позволяет учесть отклонение реальной траектории системы от пути, соответствующего минимуму энергии. Принимается, что сумма кинетической и потенциальной энергий системы остается неизменной, так что за счет избытка кинетической энергии траектория системы может отличаться от направления наиболее крутого спуска.

Теория переходного состояния в изложенном выше виде имеет ряд недостатков, которые связаны с тем, что реакция рассматривается как классический процесс и игнорируются его квантовые особенности (возможность туннелирования, электронно-неадиабатические процессы и т.д.). Кроме того, игнорируется протяженность области переходного состояния.

Катализ и эффект растворителя.

Катализатором называется вещество, которое участвует в реакции, само при этом не расходуется, но значительно повышает скорость как прямой так и обратной реакции. Повышение скорости происходит потому, что вместо переходного состояния $ABC^{\#}$ в присутствии катализатора Cat образуется другое переходное состояние $ABC{\cdot}Cat^{\#}$ с меньшей энергией активации. Соответственно, катализ – это повышение скорости реакции в результате применении катализатора.



Примеров катализа известно так много, что проще было бы перечислить те реакции, в которых катализатор не применяется.

Интересным примером является каталитическое окисление аммиака. При простом сжигании аммиака на воздухе образуется вода и азот.

$$4NH_3 + 3O_2 = N_2 + 6H_2O$$

Однако если в смесь аммиака и воздуха внести раскаленную платиновую проволоку, начинается каталитическое окисление, приводящее к окиси азота. Отметим, что применение катализатора в данном случае изменяет продукт реакции.

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$4NO_2 + 4NH_3 + 2H_2O + O_2 = 4NH_4NO_3$$

От выделяющегося при реакции тепла проволока раскаляется докрасна. Этот процесс имеет большое практическое значение, так как прямое взаимодействие азота с кислородом термодинамически невозможно. В данном примере платиновая проволока выступает в роли гетерогенного катализатора – реакция происходит на границе раздела фаз. В гетерогенном катализе переходное состояние образуется с участием так называемого активного центра на поверхности катализатора.

При гомогенном катализе катализатор и реагенты находятся в одной фазе, как при гидролизе сложных эфиров, который ускоряется и кислотами, и щелочами. Это пример кислотно-основного катализа.

$$CH_3C(O)OC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+,\ OH^-} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

В процессах гидратации-дегидратации (присоединения и отщепления молекулы H_2O), алкилирования и ацилирования в качестве кислотных катализаторов вместо протонных кислот могут использоваться кислоты Льюиса ($AlCl_3$, $ZnCl_2$), о которых говорилось в разделе, посвященном растворам. Кислотно-основной катализ может быть и гетерогенным – например, кислотными свойствами обладает поверхность Al_2O_3 и SiO_2 - силикагеля.

Процессы гидрирования и дегидрирования (присоединения и отщепления водорода) обычно проводятся на катализаторах – металлах подгруппы Ni (Ni, Pd, Pt). В качестве катализаторов процессов окисления-восстановления применяют оксиды металлов переменной валентности (V_2O_5, Fe_2O_3, MnO_2), а также платину, как в вышеприведенном примере.

Иногда к катализатору добавляют небольшие количества (порядка процента и меньше) т.н. промоторов - веществ, которые повышают активность катализатора, но сами не обладают каталитической активностью. Например, в железный катализатор синтеза аммиака добавляют Al_2O_3 и K_2O. Наоборот, некоторые вещества приводят к снижению активности катализаторов. Их

называют каталитическими ядами или ингибиторами. Механизм действия каталитических ядов основан на блокировке активных центров катализатора.

Ферментативный катализ – это катализ, осуществляемый ферментами – белковыми молекулами, имеющими на поверхности белковой глобулы активный центр, к которому присоединяется молекула субстрата. Аминокислоты, входящие в состав активного центра, могут отстоять друг от друга в пептидной цепи довольно далеко, но сближаться при образовании третичной структуры. Например, молекула V8 протеазы (фермента, ответственного за разрыв пептидных связей с участием аспаргиновой и глутаминовой кислот) состоит из 274 аминокислотных остатков, при этом активный центр образован остатками с номерами 1, 51, 93, 164, 169 и 193. Поэтому денатурация белка обычно приводит к утрате каталитической активности, и при выделении ферментов из биологического материала главным оказывается избежать денатурирующих условий.

Различные ферменты специализированы на тех или иных биохимических реакциях. Так, оксидоредуктазы катализируют процессы окисления-восстановления, гидролазы – гидролиз различных химических связей (пептидазы – разновидность гидролаз) и т.д. Ферментативные реакции отличаются высокой специфичностью, высокой скоростью, а также тем, что все реакции происходят при умеренных температурах. В настоящее время известно более 3000 ферментов, но не все из них выделены как индивидуальные препараты.

Коферменты (коэнзимы) – это органические природные соединения небелковой природы, имеющие сравнительно небольшую молекулярную массу и необходимые для осуществления каталитического действия ферментов. Они располагаются в активном центре фермента и вместе с молекулами субстрата и функциональными группами активного центра образуют активированный комплекс. Часто коферменты образуют с белковым компонентом фермента (апоферментом) прочный комплекс или даже соединяются с ним ковалентной связью. Физиологическая активность многих витаминов обусловлена тем, что в организме они преобразуются в коферменты. Например, из рибофлавина получаются флавиновые коферменты оксидоредуктаз дыхательной цепи. Также в коферменты преобразуются пантотеновая кислота, витамин B_{12}, ниацин и др.

Интересно, что хотя уравнение Михаэлиса-Ментен качественно верно описывает кинетику почти всех ферментативных реакций, на молекулярном уровне эта модель не соответствует ни одному из известных их механизмов. Реальные механизмы включают большое количество промежуточных комплексов фермента и субстрата.

Существует два наиболее типичных вида отклонений реальной кинетики ферментативных реакций от модели Михаэлиса-Ментен. Один из них – это ингибирование (или активация) избытком субстрата. Этот эффект наблюдается, если помимо комплекса ES возможно также образование комплекса ES_2, причем по реакционной способности они значительно различаются. Если тройной комплекс полностью нереакционноспособен (связанные в комплекс молекулы

субстрата мешают друг другу войти в активный центр), то с повышением концентрации субстрата скорость реакции может упасть практически до нуля. Другой – так называемая сигмоидальная кинетика, когда отклонения от модели наблюдаются в области малых концентраций субстрата: до некоторой величины [S] скорость реакции возрастает. Такое поведение можно объяснить, если допустить существование нескольких взаимопревращающихся форм (конформаций) фермента, часть из которых неспособны связываться с субстратом. Тогда с ростом концентрации субстрата равновесие сдвигается в сторону активной формы, что и приводит к возрастанию скорости в области малых концентраций.

Автокатализом называется явление, когда продукт реакции является также и ее катализатором. Примером является окисление щавелевой кислоты перманганатом калия в кислой среде. Полученный в результате сливания реагентов розовый раствор может стоять довольно долго без каких-либо заметных изменений. Однако при добавлении соли двухвалентного марганца происходит почти мгновенное обесцвечивание.

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5C_2H_2O_4 \xrightarrow{Mn^{2+}} 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2\uparrow$$

Рассмотрим кинетическую модель автокатализа. Пусть дана автокаталитическая реакция A → B, тогда ее скорость равна

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

Если исходные концентрации веществ были равны A_0 и B_0, а на момент времени *t* прореагировало X моль/л вещества A, то текущие концентрации составят:

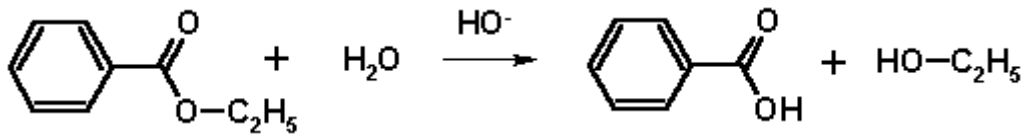
$$[\mathrm{A}] = \mathrm{A}_0 - \mathrm{X}, \quad [\mathrm{B}] = \mathrm{B}_0 + \mathrm{X},$$

а X зависит от *t* следующим образом, асимптотически приближаясь к A_0:

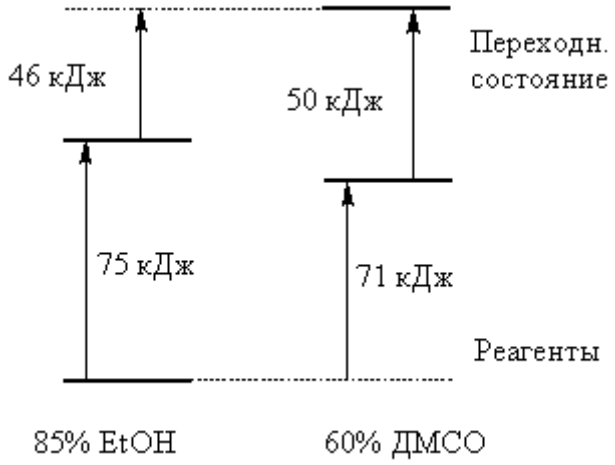
$$\mathrm{X} = \frac{\mathrm{A}_0\mathrm{B}_0[e^{k(\mathrm{A}_0+\mathrm{B}_0)t} - 1]}{\mathrm{A}_0 + \mathrm{B}_0 e^{k(\mathrm{A}_0+\mathrm{B}_0)t}}$$

При $B_0 = 0$ реакция протекать не будет, а с увеличением B_0 ее скорость будет возрастать.

Скорость реакций может значительно изменяться в зависимости от растворителя. Его влияние складывается из следующих факторов: во-первых, растворитель может входить в состав активированного комплекса или сольватировать его; во-вторых, растворитель может сольватировать молекулы исходных веществ. В обоих случаях происходит изменение энергии активации реакции. Проиллюстрируем влияние растворителя на скорость реакции щелочного гидролиза сложных эфиров.

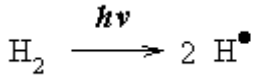


Еще в начале 60-х годов XX века было открыто, что гидролиз эфиров ускоряется в десятки и сотни раз при переходе от протонных растворителей (вода, спирты) к полярным апротонным растворителям. Кинетические и калориметрические исследования гидролиза этилового эфира бензойной кислоты показали, что при переходе от 85% водного этанола к 60% водному раствору диметилсульфоксида [$(CH_3)_2S{=}O$] происходит изменение профиля реакции: энергии Гиббса исходных веществ и переходного состояния увеличиваются соответственно на 71 и 46 кДж/моль, в итоге свободная энергия активации $\Delta G^{\#}$ уменьшается на 25 кДж/моль.

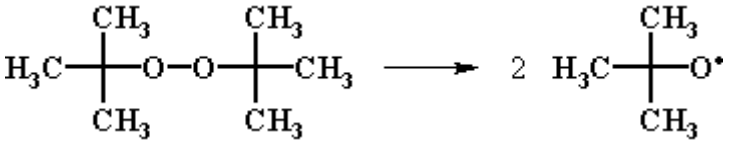


Цепные реакции.

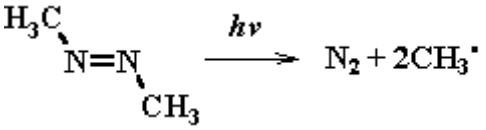
В цепных реакциях чередуется несколько элементарных стадий, причем в них участвуют свободные радикалы. Свободным радикалом называется частица, содержащая неспаренный электрон. Например, под действием жесткого ультрафиолетового излучения молекула водорода распадается на 2 атома, которые представляют собой простейшие примеры радикалов.



Энергия диссоциации молекулы водорода составляет 436 кДж/моль, так что свободные атомы водорода – в высшей степени реакционноспособные частицы. К образованию радикалов может приводить и термический распад молекул, например, органических перекисей. Так, трет-бутилпероксид начинает заметно распадаться на радикалы уже при 115˚С, при этом затрачивается 140 кДж/моль. Образующиеся радикалы достаточно активны, чтобы инициировать цепные реакции. В частности, перекиси используются как инициаторы полимеризации хлористого винила.

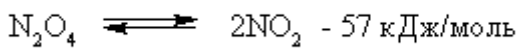


Если при распаде молекулы наряду с радикалом образуется частица с высокой стабильностью, то активный радикал может быть получен при незначительной затрате энергии. Например, при распаде диазометана наряду с метильными радикалами образуется молекула N_2, поэтому осуществление этого процесса требует затраты лишь 192 кДж/моль,

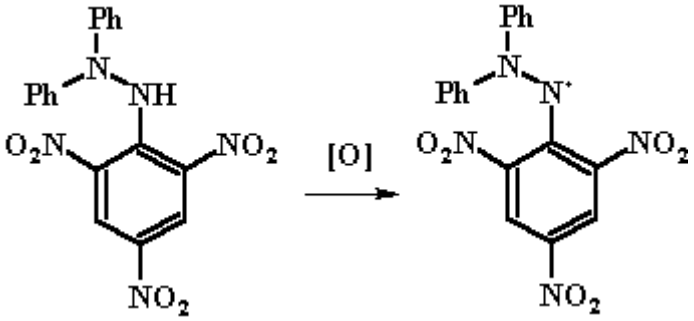


тогда как для образования этих радикалов путем разрыва связи С-С в молекуле этана требуется уже 347 кДж/моль.

Однако существуют примеры весьма малоактивных радикалов. Так, молекула двуокиси азота NO_2 содержит 23 электрона и, следовательно, является радикалом. Из двух таких молекул образуется димер – N_2O_4, энергия димеризации составляет 57 кДж/моль. При комнатной температуре газ на 30% состоит из NO_2 и на 70% из N_2O_4.



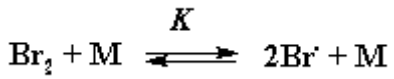
При окислении кислородом N,N-дифенил-N'-пикрилгидразина образуется радикал следующего строения:



Это устойчивое вещество с парамагнитными свойствами, образующее фиолетовые кристаллы с температурой плавления 137˚С.

Присутствие свободных радикалов в реакционной системе может быть зафиксировано методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В качестве примера <u>цепного процесса</u> рассмотрим механизм реакции водорода с бромом с термической активацией, где М – молекула примеси или стенка, столкновение с которой (<u>зарождение цепи</u>) приводит к разрыву молекулы Br_2 на радикалы или наоборот, позволяет снять избыточную энергию при их рекомбинации (К – константа равновесия).



Энергия диссоциации молекулы Br_2 составляет 190 кДж/моль, т.е. для того, чтобу создать заметную концентрацию $Br^{\bullet}$, требуется значительный нагрев. Следующие две реакции составляют <u>продолжение цепи</u>.

$$Br^{\bullet} + H_2 \xrightarrow{k_1} HBr + H^{\bullet}$$

$$H^{\bullet} + Br_2 \xrightarrow{k_2} HBr + Br^{\bullet}$$

В системе существует также и <u>обратная реакция</u>

$$H^{\bullet} + HBr \xrightarrow{k_3} H_2 + Br^{\bullet}$$

<u>Обрыв цепи</u> осуществляется в результате обратимой рекомбинации радикалов $Br^{\bullet}$, а также в результате еще двух процессов, которые однако не играют существенной роли.

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} \longrightarrow H_2 \qquad H^{\bullet} + Br^{\bullet} \longrightarrow HBr$$

Кроме того, протекает также молекулярная реакция 2 порядка, очень медленная по сравнению с цепным процессом.

$Br_2 + H_2 \rightarrow 2HBr$

Суммарная скорость реакции водорода с бромом описывается довольно сложным кинетическим уравнением:

$$w = \frac{2k_1\sqrt{K}[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_3[HBr]}{k_2[Br_2]}}$$

Самостоятельно определите, чему равен порядок реакции по брому в ее начале (когда [HBr] практически равна нулю) и в конце, когда $[HBr] >> [Br_2]$.

Если внести в систему вещество, способное образовывать очень устойчивые, т.е. малореакционноспособные радикалы, то цепочка превращений может на нем завершиться. Этот процесс называется <u>ингибированием цепных реакций</u> (не путать с ингибированием каталитических реакций!).

Цепная реакция может <u>разветвляться</u>. Примером является реакция водорода с кислородом

$$H_2 \xrightarrow{h\nu} 2\ H^{\bullet}$$

$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow O + HO^{\bullet}$
$HO^{\bullet} + H_2 \rightarrow H_2O + \underline{H^{\bullet}}$
$O + H_2 \rightarrow HO^{\bullet} + \underline{H^{\bullet}}$
$HO^{\bullet} + H_2 \rightarrow H_2O + \underline{H^{\bullet}}$

Таким образом, каждый свободный атом (радикал) водорода порождает три новых. Эта реакция включает в себя еще некоторые процессы, которые не вносят существенного вклада в кинетику.

$H^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\bullet} + M$

$HO_2^{\bullet} + H_2 \rightarrow H_2O_2 + H^{\bullet}$
$HO_2^{\bullet} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + HO^{\bullet}$

Для того, чтобы оборвать цепочку, надо либо дождаться рекомбинации радикалов на стенке реакционного сосуда, либо ввести в реакционную смесь ингибиторы, которые применительно к радикальным реакциям окисления называют антиоксидантами. Например, для стабилизации полимеров в качестве антиоксидантов используют ароматические амины и фенолы.

В клетках, особенно при их старении, тоже образуются свободные радикалы, которые инициируют цепные реакции окисления.

$R^{\bullet} + O_2 = ROO^{\bullet}$
$ROO^{\bullet} + RH = ROOH + R^{\bullet}$,

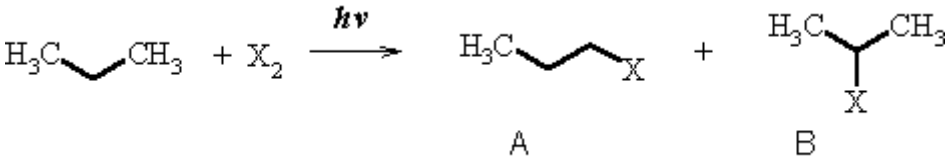
где R – органическая группа. Природными антиоксидантами являются витамины С и Е.

Обсудим еще один аспект радикальных реакций, играющий важную роль в их промышленном применении – их селективность, т.е. избирательность. Рассмотрим, например, реакцию радикального галогенирования углеводородов.

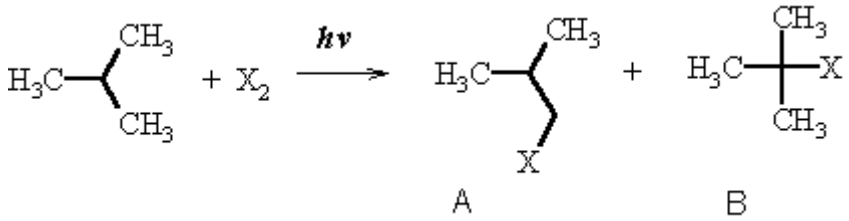
Разрыв связи С-Н при первичном, вторичном и третичном атоме углерода требует различных затрат энергии:

CH_3CH_2–H	401 кДж/моль
$(CH_3)_2CH$–H	393 кДж/моль
$(CH_3)_3C$–H	372 кДж/моль

Если бы разница энергии связи С-Н никак не сказывалась на протекании реакции, то соотношение продуктов реакции было бы равно соотношению числа атомов водорода при том или ином атоме углерода. Однако оказывается, что чем ниже активность свободного радикала, тем сильнее состав продуктов реакции отличается от статистического. Этому есть две причины: во-первых, менее активному радикалу труднее разорвать более прочную связь, а во-вторых, с менее активным радикалом реакция протекает медленнее и у менее энергетически выгодного алкильного радикала, если он все-таки-образовался, появляется возможность изомеризоваться в более стабильный.

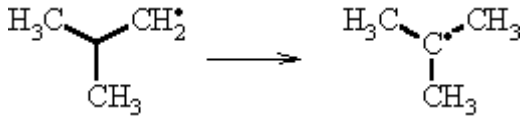


	A	B
Статистическое соотношение	75%	25%
X=Cl	45%	55%
X=Br	3%	97%



	A	B
Статистическое соотношение	90%	10%
X=Cl	64%	36%
X=Br	1%	99%

Изомеризация радикала:



Диссоциация молекул Cl_2 и Br_2 требует, соответственно, 240 и 190 кДж/моль, и при бромировании достигается почти полная селективность.

Фотоинициируемые реакции.

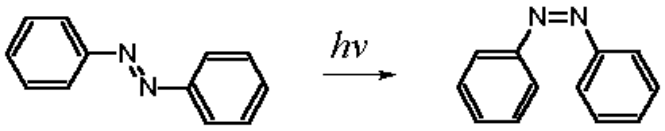
Фотоинициируемые реакции – это реакции, в которых исходные вещества приобретают энергию, необходимую для преодоления барьера активации, в результате поглощения кванта электромагнитного излучения.

Важным показателем, характеризующим эффективность фотоинициации, является квантовый выход – это отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов. Если поглощение кванта становится причиной цепной реакции, то квантовый выход может намного превосходить единицу. Например, для фотоинициируемой реакции Cl_2 и H_2 он составляет 10^6, а вот для аналогичной реакции Br_2 и H_2 – лишь 10^{-3}. Такой низкий выход связан с низкой активностью радикалов $Br^{\bullet}$, так что их рекомбинация происходит чаще, чем реакция продолжения цепи. Для обычных фотохимических реакций он находится в диапазоне 0,1-1,0. Например, при фотосинтезе на одну молекулу CO_2 расходуется 8-12 квантов.

Вещества, которые сами не вступают в фотохимические реакции, а только поглощают кванты света и передают энергию реагентам называются сенсибилизаторами. Например, энергия фотонов, излучаемых ртутной лампой, равна 472 кДж/моль, что больше, чем энергия диссоциации молекулы H_2 (436 кДж/моль), но, так как молекулы водорода не поглощают свет с такой длиной волны, диссоциации не происходит. Однако если к водороду добавить ртуть, то ее пары будут поглощать соответствующее излучение и передавать энергию молекулам водорода, которые при этом распадаются на атомы.

В ряде случаев надо всемерно добиваться снижения квантового выхода, например, для повышения светостойкости полимеров и красителей,. Посмотрим, как связана светостойкость красителей с их составом и электронной структурой.

При возбуждении видимым светом органическая молекула переходит из основного состояния S_0 в одно из возбужденных синглетных состояний – в зависимости от энергии кванта. Из верхних возбужденных состояний она быстро и безизлучательно сваливается в состояние S_1. Если переход S_1-S_0 сильно разрешен, т.е. дипольный момент перехода велик, то наблюдается флуоресценция и молекула возвращается в основное состояние. Если же вероятность этого перехода мала, то за время жизни в состоянии S_1 возбужденная молекула может безизлучательно перейти в триплетное состояние T_1. В нерелятивистском приближении переходы триплет-синглет запрещены, поэтому молекула в триплетном состоянии может находиться достаточно долго (порядка несколько секунд и больше); при этом она очень реакционноспособна и может вступать в различные реакции с молекулами растворителя или подвергаться изомеризации или распаду. Однако если в составе молекулы есть тяжелые атомы, то вследствие релятивистских эффектов переходы триплет-синглет становятся разрешенным и фотостойкость молекулы повышается. Поэтому среди промышленных красителей так много бромсодержащих соединений – введение в молекулу атомов брома почти не изменяет цвет, но сильно повышает фотостойкость.

Относительно высокой светостойкостью обладают также красители, молекулы которых содержат внутримолекулярные водородные связи – здесь дезактивация осуществляется безизлучательным путем, благодаря переносу атома водорода.

Существует и возможность практического использования фотохимических реакций с участием молекул красителей, например, для записи информации на компакт-дисках. Так, азобензол и его производные могут существовать в виде цис- и транс-изомеров. Устойчивой является транс-форма, но при ее фотовозбуждении (вероятность излучательного перехода S_1-S_0 в данном случае мала, так как у этой молекулы нижнее возбужденное состояние S_1 принадлежит к $n\pi^*$-типу, то есть образовано в результате переноса электрона с несвязывающей σ-орбитали на разрыхляющую π-орбиталь, а такие переходы запрещены по симметрии) с довольно высоким выходом образуется метастабильная цис-форма, значительно отличающаяся от транс-формы по цвету.