1. **Активность**

Рассмотренные нами соотношения для идеальных растворов не могут быть непосредственно использованы для вычисления равновесия, в котором участвуют реальные растворы, в частности в реальных растворах не выполняется один из основных законов химии – з. действия масс. При подставлении в выражения для константы равновесия концентрации реагирующих веществ константа равновесия оказывается не постоянно зависящей от концентрации. В случае идеальных растворов из измерения одного из свойств (давление пара) можно рассчитать все другие свойства. Желательно сохранить такую возможность для реальных растворов. Решение было предложено Льюисом, который ввел в теорию растворов так называемые т/д активности в качаестве ф-ии, связывающей свойства равствора друг с другом и заменил концентрацию в реальных растворах. Подставляя т/д активность в место концентрации, в т/д уравнение, полученное для идеальных растворов делает последнее пригодным и для реальных растворов. Т.о. активностью называется величина, подставляя которую вместо концентрации в т/д уравнение делает последнее применимым для реальных растворов, а – активность. После введения активного хим. потенциала i определяется соотношением Bb+dD↔Mm+rR. Константу равновесия определяет соотношение . З. распределения, если раствор 3-го вещества нельзя считать идеальным . Активность должна быть введена таким образом чтобы в идеальных растворах она совпадала с концентрацией, а в реальных растворах она должна характеризовать отклонение их от идеальных. По Льюису активность выражается соотношением давление пара данного компонента над реальным раствором к давлению пара этого компонента в некотором стандартном состоянии . Для растворимости в водных растворах для всех компонентов летучих жидких смесей. В начале стандартного состояния берут состояние компонентов в чистом виде и тогда при данной температуре . В совершенном растворе соотношение => в идеальном растворе активность = концентрации , в реальном растворе . Степень отклонения активности и концентрации определяется величиной коэффициента активности . В идеальном растворе , в реальном растворе может быть > и < 1. В разбавленных растворах для растворителя выполняется закона Рауля, а для растворов вещества з. Генри . Для растворённого вещества стандартное состояние должно быть сделано таким образом, чтобы в растворе любой концентрации соблюдался закон Генри , .



**Связи м/у активностями компонентов**

Уравнение Дюгема-Маргулиса:

(1). Если раствор является близким к совершенному, то , а . , . Продифиринцируем ( и =const) (2), (3). Подставим (4). Уравнение (4) может быть обобщено на раствор, содержащий несколько компонентов: . Если раствор близок к разбавленному для растворённого вещ-ва . Повторяя действие, что и здесь справедливо уравнение (4). Для бинарного раствора уравнение (4) имеет вид: , , . Если известна зависимость активности второго компонента от концентрации, а так же активность первого компонента для какой либо концентрации, то можно активность компонента для другой концентрации. Зная , можно подсчитать .



**Методы определения активности**

1) Определение активности по давлению пара, если компонент летучий; например, раствор олово-цинк близок к совершенному. Давление пара при 957К , а давление пара над сплавом олово-цинк, в котором молярная доля цинка 0,226, составляет . По определению, , а для летучего компонента . Коэффициент активности



2) Определение активности на основе закона распределения. В реальных растворах коэффициент распределения рассчитывается по формуле: , где и - активности распределяющегося вещества 1-ой и 2-ой фазы. При бесконечном разбавлении, когда количество введенного 3-го компонента невелико, активности равны соответствующим концентрациям, определяя которые, вычисляют к. . Если константа распределения велика, то при увеличении общего количества введенного 3-го компонента 2-й раствор может оставаться идеальным вплоть до насыщения и тогда закон распределения может быть представлен в виде: . Определяя С2 и зная константу, рассчитывают а1 , а1=КС2 – активность 3-го компонента в 1-ом растворе.



Существуют и другие методы определения активности, например, криоскопические. Активность определяется по измеренному понижению температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем: . Активность можно определить из изучения химического равновесия, вычисляя Кр.



3) Активность можно вычислить из электрохимических измерений. Например, по формуле Нернста для металлического электрода в растворе своей соли: , где: - стандартный электродный потенциал; - потенциал электронов в растворе, измеряемый существующими методами. Зная и рассчитываем а.



**Необратимые реакции**

Для реакции первого порядка , где С – концентрация реагирующего исходного вещества. С другой стороны, .



;;; (2)



Из (2) следует, что константа скорости реакции первого порядка не зависит от способа выражения концентрации и имеет размерность :



(3)



Из уравнения (3) следует, что график в координатах будет прямой линией:



Уравнение (2) часто записывают в виде . Для характеристики скорости реакции часто пользуются величиной, называемой временем полупревращения (периодом полураспада), обозначаемой - это время, в течение которого испытывает превращение половина взятого исходного вещества. Найдем выражение для .



В выражение (2) подставляем : ,



Для реакции 1-го порядка время полупревращения не зависит от начальной концентрации.

Часто в кинетические уравнения подобного вида вводят величину Х, которая характеризует количество вещества, вступившего в реакцию, тогда и .



;



Все превращения радиоактивных веществ протекают по первому порядку. Уравнениями первого порядка описываются некоторые другие физические процессы, например, самопроизвольное излучение электронов невозбужденных атомов и молекул. По первому порядку протекает реакция ацетона:



**Необратимые реакции второго порядка**



; ;;; (1)



(2) (3)



Из (3) следует, что в координатах график будет прямой линией.



,



т.е. время полупревращения для реакции 2-го порядка обратно пропорционально начальной концентрации.

Рассмотрим более сложный случай:



Пусть Х – количество вещества А, вступившего в реакцию ко времени τ.



Реакциями 2-го порядка являются, например, реакции образования и разложения HI.

;



Омыление этилацетата щелочью и т.д.

**Необратимые реакции третьего порядка**

Такие реакции встречаются. В газовой фазе изучены пять таких реакций: взаимодействие оксида азота (II) с водородом, кислородом, хлором, бромом, йодом. Например: . В растворах известно большее количество таких реакций – окислительно-восстановительного характера. Рассмотрим простой случай, для которого и , где С – концентрация исходного вещества.



;; (1) (2)



Следовательно, константа скорости реакции третьего порядка имеет размерность . В зависимости от способа выражения концентрации выражение (1) можно переписать в виде: , следовательно, в координатах мы будем иметь прямую линию:



Это используют для графического определения константы скорости.

Выражение дл времени полупревращения найдем подстановкой в уравнение (2) : , т.е. время полупревращения обратно пропорционально квадрату начальной скорости.



**Р-ии дробного, нулевого**

Для необратимой р-ии n–ого порядка для которой W=KCn. Для р-ии 2-го и 3-го порядка можно записать: (1).



Выражения для времени полупревращения записывается (2). Уравнение 1 можно записать в виде => . Дробный порядок р-ии указывает обычно на одновременное протекание нескольких этапов р-ии мало отличающихся друг от друга по скоростям ил на протекание обратимой р-ии. Часто дробный порядок имеют р-ии с участием атомов: CO+Cl2→COCl2. Нулевой порядок р-ии имеет место при постоянной скорости р-ии, что возможно при поддержании постоянной концентрации исходных веществ. Нулевой порядок встречается среди гетерогенных р-ий. Если х - количество вещества вступившего в р-ию, то , , , .



**Методы определения порядка хим р-ии**

Методы делятся на дифференциальные и интегральные. Дифференциальные используют исходное диф. ур . Интегральные методы используют уравнения после интегрирования. Среди интегральных методов используются: 1) подстановки 2) графический 3) определение по времени полупревращения. 1) получение опытным путём данных по зависимости концентрации реагир. вещества от времени подстановки в ур. для константы скорости р-ии различного порядка. Порядок р-ии определяется уравнением-подстановкой, в которое экспериментальных данных даёт постоянное значение константы скорости р-ии 2) экспериментальные данные представляются в виде графиков. Если в координатах получится прямая линия, то р-ия 1-го порядка. Р-ия будет иметь 2-ой порядок если прямая линия получится в координатах . Для р-ии 3-го порядка линия зависимости наблюдается в координатах . 3) р-ию проводят 2 раза с разложением начальных концентр. Каждый раз определяют время полупревращения. Если окажется, что время полупревращения не зависит от начальных концентраций, значит р-ия первого порядка, т.к. . Если во втором опыте начальная концентрация была увеличена в 2 раза, а время полупревращения уменьшилось в 2 раза, значит р-ия 2-го порядка, т.к. . Для р-ии 3-го порядка при том же самом условии время полупревращения уменьшится в 4 раза, т.к. . В общем случае если порядок , .



Если начальные концентрации , то , если , то . Поделив, получим . Логарифмируя, получим , . Это соотношение сохранится и в случае определения времени превращения любой доли концентрации . Прежде рассмотрим диф. метод Вант-Гоффа. В основе метода лежит Ур . пусть измеряемое, , - текущая концентрация исходного вещества в момент времени 1 и 2. . После логарифмирования , (1). Скорость р-ии при концентрации и определяется из зависимости. , Часто получают не всю кривую , а производную определённой скорости при 2 концентрациях. Принимая, что ,тогда . Для определения ΔС измеряем концентрации вещества в какой-то момент времени и через небольшой промежуток Δτ. Графический вариант метода Вант-Гофа W=KCn прологарифмируем => является линейной функцией lgC. Определяя скорость при нескольких концентрациях, строят график lgW-lgC tgα=n. Скорость р-ии W в различный момент времени определяется как и в предыдущем случае, но тангенс угла наклона касательной к положительному направлению оси абсцисс. Определяемый таким образом порядок р-ии называется временным порядком, он учитывает влияние на порядок продолжительности р-ии. Если использовать несколько кинетических кривых, то получим истинный порядок р-ии. Время и концентрация порядка могут не совпадать. Метод изоляции. Получим выражение для константы скорости р-ии различных порядков и рассмотрим методы определения порядка р-ии применимые для тех случаев, когда кинетическое уравнение имеет вид . Пусть скорость хим. р-ии в зависимости от концентрации реагирующих веществ выражается Ур . n1, n2,.. – частные порядки р-ии или порядки р-ии соответствующие по 1-ому, 2-ому и 3-ему веществу. Сумма частных порядков определяет общий порядок р-ии. Чтобы определение частных порядков, а следовательно и общий поступают следующим образом: одно из веществ например 1-ое берут в нормальной концентрации, тогда как все остальные берут в большом избытке. Тогда концентрация этих веществ можно считать постоянными и зависимость скорости р-ии от концентрации выражается Ур . Одним из рассмотренных методов определён порядок р-ии по 1-ому веществу n1. Затем р-ию проводят снова, но в избытке берут все вещества, кроме 2-го и т.д.

