Школа имени А.Н. Колмогорова

Ю.М.Коренев, В.П.Овчаренко, Н.И.Морозова

Общая и неорганическая химия

Часть III

Основы химической термодинамики и кинетики

Издание 2-е, переработанное и дополненное

МАКС ПРЕСС

МОСКВА – 2010

УДК 373:54
ББК 24.1я729
К66

Рецензент:
профессор Коробов М.В.
(химический факультет МГУ)

Коренев Ю.М., Овчаренко В.П., Морозова Н.И.

К66 **Общая и неорганическая химия:** Часть III: Основы химической термодинамики и кинетики: Курс лекций. – 2-е изд., перераб. доп. – М.: МАКС Пресс, 2010. – 88 с.
ISBN 978-5-317-03212-8

Настоящее методическое пособие составлено в соответствии с программой курса неорганической химии, читаемого учащимся химико-биологического отделения Школы имени А. Н. Колмогорова Специализированного учебно-научного центра МГУ.

Пособие знакомит школьников химико-биологических классов с основными положениями химической термодинамики и формальной кинетики. Каждая глава содержит решения задач по изложенному минимуму и комплект для самостоятельного решения.

Мелким шрифтом в пособии выделен дополнительный материал.

УДК 373:54
ББК 24.1я729

ISBN 978-5-317-03212-8

© Ю.М. Коренев, В.П. Овчаренко, 1998
© Ю.М. Коренев, В.П. Овчаренко,
Н.И. Морозова, с изменениями, 2010
© Оформление Н.И. Морозова, 2010

Глава 1
Основы химической термодинамики

В ходе протекания химической реакции происходит разрыв одних химических связей (сопровождающийся поглощением энергии) и образование других (в этом процессе энергия выделяется). Поэтому для предсказания направления протекания химических реакций необходимо знать законы обмена энергией между различными телами (системой) и окружающей средой. Изучением этих законов занимается термодинамика. Термин «термодинамика» впервые появился в статье В. Томсона[1] в 1854 г. и в переводе означает «теплота-работа». Еще раньше (в 1849 г.) Томсон предложил термин «термодинамический» для характеристики придуманной Сади Карно[2] тепловой машины, производящей работу.

Химическая термодинамика – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся.

Классическая термодинамика рассматривает вещество с точки зрения изменения макроскопических свойств, таких как давление, температура, объем, потенциал и т. п. Описанием вещества с точки зрения микроскопических свойств занимается статистическая термодинамика. Ниже будет рассмотрен только классический подход.

§ 1.1. Основные определения

Рассмотрим некоторые важнейшие понятия, которыми мы будем пользоваться в дальнейшем.

Система – тело или группа тел, могущих взаимодействовать между собой и мысленно отделенных от окружающей среды границей раздела. Под взаимодействием подразумевается обмен энергией и веществом.

---

[1] Вильям Томсон, лорд Кельвин (26.06.1824-17.12.1907) – английский физик. Стал профессором в университете Глазго в возрасте 22 лет. В круг научных интересов Томсона входили термодинамика, гидродинамика, электромагнетизм, теория упругости, теплота, математика, техника. Он был главным научным консультантом при прокладке первых трансатлантических кабелей, сконструировал целый ряд точных приборов. Титул лорда Кельвина был присвоен ему в 1892 г. За большие научные заслуги. В его честь названа единица измерения температуры.

[2] Николя Леонар Сади Карно (1.06.1796-24.08.1832) – французский физик и математик. Провел много лет на военной службе (в инженерном полку и в Главном штабе корпуса). В 1824 г. вышла первая и единственная работа Карно – «Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», считающаяся основополагающей в термодинамике. Основная часть научного наследия Карно утрачена, т.к. после его смерти от холеры все его имущество, согласно правилам, было сожжено.

Если обмен веществом и энергией возможен не только внутри системы, но и между системой и окружающей средой, то система называется **открытой**. Примером открытой системы может служить стакан горячего чая.

Если обмен веществом с окружающей средой невозможен, система называется **закрытой.** В качестве примера закрытой системы можно привести невскрытую банку консервов.

Если, наконец, невозможен обмен ни веществом, ни энергией, система называется **изолированной.** Привести пример изолированной системы затруднительно. В какой-то мере такой системой можно считать закрытый сосуд Дьюара[3].

Энергия [от греч. energeia – действие, деятельность] – общая количественная мера движения и взаимодействия всех видов материи.

В соответствии с различными формами движения материи энергию разделяют на механическую, электромагнитную, ядерную, тепловую, и т. д. Это деление до известной степени условно.

Теплота (Q) – форма беспорядочного (теплового) движения образующих тело частиц (молекул, атомов, электронов и т. д.).

Количественной мерой теплоты служит **количество теплоты**, т. е. количество энергии, получаемой или отдаваемой системой при теплообмене. Теплота измеряется в единицах энергии: Дж, кал (1 кал = 4,184 Дж).

Работа (A) – произведение обобщенной силы на обобщенную координату.

Механическая работа представляется произведением силы на перемещение. Электрическая работа рассматривается как произведение заряда на разность потенциалов. Работа расширения идеального газа равна произведению давления на изменение объема. Здесь сила, давление, разность потенциалов – обобщенная сила, а перемещение, изменение объема, заряд – обобщенная координата.

Теплота и работа являются эквивалентными формами передачи энергии.

Параметры состояния – это величины, позволяющие определить состояние системы, непосредственно их измерив. В химии чаще всего используются следующие параметры состояния: давление, температура, объем, концентрации и др.

Различают:

- **экстенсивные** параметры состояния, пропорциональные количеству вещества системы: масса, объем, внутренняя энергия и т. п., и
- **интенсивные** параметры состояния, не зависящие от количества вещества системы: давление, температура, вязкость и т. п.

[3] Сосуд Дьюара – сосуд с двойными стенками, между которыми создан вакуум, что обеспечивает высокую теплоизоляцию вещества, находящегося внутри сосуда.

Состояние системы определяется различными функциями, называемыми функциями состояния.

Функция состояния – функция независимых параметров, изменение которой не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное, а зависит только от состояния системы в этих точках.

Разделение переменных на *параметры* состояния и *функции* состояния достаточно условно, так как в данном случае, если $\boldsymbol{X}$ является функцией $\boldsymbol{Y}$, справедливо и обратное утверждение. За параметры состояния приняли величины, абсолютное значение которых можно непосредственно измерить. Для функции состояния можно измерить или рассчитать лишь ее *изменение* (Δ). Изменение функции состояния рассматривается как разность ее значений в конечном и исходном состояниях системы, например:

$$\Delta \boldsymbol{X} = \boldsymbol{X}_2 - \boldsymbol{X}_1, \qquad [1]$$

индексы «1» и «2» характеризуют *начальное* и *конечное* состояния системы, соответственно.

Изменение параметра состояния также равно разности его значений в конечный и начальный момент.

Внутренняя энергия (U) – энергия системы, зависящая от ее внутреннего состояния. Внутренняя энергия включает энергию хаотического (теплового) движения всех микрочастиц системы (молекул, атомов, ионов и т. д.), энергию колебательных и вращательных движений атомов в молекулах и энергию взаимодействия этих частиц, т. е. полный запас энергии в веществе.

Измерить и рассчитать абсолютное значение внутренней энергии невозможно, можно лишь с достаточной точностью измерить ее изменение. Это характерно для всех функций состояния системы (кроме энтропии, для которой можно рассчитать абсолютное значение).

Поскольку для нахождения изменения функций состояния и сравнения их между собой необходим единый уровень отсчета, то ввели понятие **стандартного состояния** вещества (системы). Стандартное состояние выбирают из соображений удобства расчетов; оно может меняться при переходе от одной задачи к другой. Значения термодинамических величин в стандартном состоянии называют **стандартными** и обозначают обычно с «нулем» в верхнем индексе, например, H^0, G^0. Для химических реакций ΔG^0, ΔH^0 равны изменениям соответствующих G, H реагирующей системы в процессе перехода от исходных веществ, находящихся в стандартном состоянии, к продуктам реакции, находящимся в стандартном состоянии.

Одно из возможных стандартных состояний характеризуется одновременно давлением (p^0) и составом (молярная концентрация c^0):

$$p^0 = 10^5 \text{ Па} \approx 1 \text{ атм}; \; c^0 = 1 \text{ моль/л}.$$

Стандартные условия включают, кроме этого, температуру: T = 298 K.

Система знаков. В эксперименте или в расчетах получают изменения функций состояния. Они могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. В термодинамике для обозначения обмена энергией между системой и внешней средой принята следующая система знаков: энергия, получаемая системой от внешней среды, обозначается знаком «плюс», а отданная системой – знаком «минус».

+ Q – теплота, поглощенная системой;

– Q – теплота, выделенная системой;

+ A – работа, совершенная внешними силами над системой;

– A – работа, совершенная системой против внешних сил.

Эту систему знаков легко запомнить на следующем примере. Если вам дали 100 рублей, вы в плюсе. Если у вас отобрали 100 рублей, вы в минусе.

Процессы бывают обратимые и необратимые[4].

Обратимый процесс – термодинамический процесс, который может проходить как в прямом, так и в обратном направлении, проходя через одинаковые промежуточные состояния, причем система возвращается в исходное состояние без затрат энергии, и в окружающей среде не остается макроскопических изменений.

Для того чтобы процесс был обратимым, он должен быть бесконечно медленным. Реальные процессы в природе протекают с конечной скоростью и сопровождаются рассеянием энергии (из-за трения, теплопроводности и др. аналогичных причин), поэтому они являются **необратимыми процессами**.

§ 1.2. Нулевой закон (начало) термодинамики

Две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом.

Из нулевого закона следует аналитический критерий термического равновесия: термическое равновесие определяется равенством некоторого свойства систем. Такое свойство вводится как их температура.

§ 1.3. Первый закон (начало) термодинамики

Суть первого закона термодинамики заключается в том, что тела могут обмениваться между собой энергией в виде тепла и работы, при этом энергия не исчезает и не возникает ниоткуда. Отсюда видно, что этот закон представляет собой одну из форм закона сохранения энергии.

4 Следует отметить, что термодинамическая обратимость процесса отличается от химической обратимости. Химическая обратимость характеризует направление процесса, а термодинамическая – способ его проведения.

Пусть какая-то система совершает круговой процесс, последовательно переходя из исходного состояния в состояния I, II, III и т. д. В конечном итоге она возвращается в исходное состояние с начальными значениями *всех* своих параметров. Предположим, что система в этом процессе поглотила теплоту Q и совершила работу A. Т. к. в самой системе ничего не изменилось, согласно закону сохранения энергии $Q + A = 0$.

Рассмотрим другой вариант: система совершает незамкнутый процесс, переходя из состояния I в состояние II. При этом она поглощает теплоту Q и совершает работу A. В общем случае состояния I и II могут отличаться значениями своих параметров, т. е. в самой системе могли произойти какие-то изменения, и в общем случае сумма количества теплоты, поглощенного системой, и работы, которую система при этом совершила, не равна нулю и приводит к изменению *внутренней энергии:*

$$\Delta U = Q + A. \qquad [2]$$

Основываясь на этой формуле, можно дать следующую формулировку первого начала термодинамики:

> Количество энергии, которое выделяется или поглощается в форме теплоты и работы, равно изменению внутренней энергии.

Формула [2] является математической записью первого закона термодинамики.

§ 1.3.1. Теплота реакции и энтальпия

Процессы могут протекать как при постоянном объеме, так и при постоянном давлении. Определим, изменению каких функций состояния соответствуют при этом их тепловые эффекты.

Пусть система совершает работу только против сил внешнего давления, тогда изменение внутренней энергии будет равно:

$$\Delta U = Q - p\Delta V, \qquad [3]$$

где p – внешнее давление, а ΔV – изменение объема.

Произведение $p\Delta V = -A$ – работа.

Если процесс протекает при постоянном объеме, то изменение объема равно нулю, следовательно, произведение $p\Delta V = 0$. Таким образом, тепловой эффект процесса, протекающего при постоянном объеме, равен изменению внутренней энергии системы:

$$\boldsymbol{Q_V = \Delta U}. \qquad [4]$$

Индекс «V» обозначает, что процесс протекает при постоянном объеме.

Рассмотрим, чему будет равен тепловой эффект процесса при постоянном давлении. В этом случае уравнение [3] примет вид:

$$U_2 - U_1 = Q_p - p \cdot (V_2 - V_1). \qquad [5]$$

Отсюда

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \qquad [6]$$

Выше отмечалось, что данные параметры системы являются функциями состояния, так как их изменение зависит только от значений в начальном и конечном состояниях системы. Поэтому произведение давления на объем также будет функцией состояния системы, а сумма этого произведения с внутренней энергией также будет представлять собой функцию состояния, которая называется **энтальпией (*H*)**:

$$\boldsymbol{H \equiv U + pV}. \qquad [7]$$

Мы можем применить все вышесказанное к системам, в которых протекает химическая реакция. Тепловой эффект реакции при постоянном давлении можно представить в виде изменения свойства системы, т. е.

$$\boldsymbol{Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H}, \qquad [8]$$

где H_1 – энтальпия исходных веществ, а H_2 – энтальпия продуктов реакции.

Иными словами, Q_p, так же как и Q_V, не зависит от пути протекания реакции.

Из уравнений [4] и [5], учитывая уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT, \qquad [9]$$

получим соотношение между тепловыми эффектами реакций между идеальными газами, протекающих при постоянных давлении и объеме:

$$Q_p = Q_V + \Delta\nu RT. \qquad [10]$$

Теплоемкость – количество теплоты, поглощаемое телом при нагревании на 1 градус (1°С или 1 К).

Теплоемкость единицы массы вещества называют **удельной теплоемкостью** [Дж/кг · К]

Теплоемкость 1 моля вещества – **молярная (мольная) теплоемкость** [Дж/моль · К].

Количество теплоты, поглощенное телом при изменении его состояния, зависит не только от начального и конечного состояний, но и от условий перехода между ними. Поэтому различают теплоемкость при постоянном объеме (C_V) и теплоемкость при постоянном давлении (C_p). При постоянном давлении нагревание приводит к тому, что часть теплоты идет на совершение работы расширения тела, а часть – на увеличение его внутренней энергии, тогда как при нагревании при постоянном объеме вся теплота расходуется на увеличение внутренней энергии.

Для идеальных газов:

$$C_p = C_V + R. \qquad [11]$$

По знаку теплового эффекта реакции делятся на:

эндотермические – реакции, протекающие с поглощением тепла, и
экзотермические – реакции, в результате которых тепло выделяется.

Химическая термодинамика использует **термохимические уравнения реакций**. Запись термохимических уравнений отличается от записи обычных уравнений химических реакций. При написании термохимических уравнений реакций необходимо указать дополнительную информацию:

а) для всех участников процесса – и для реагентов (веществ, вступивших в реакцию), и для продуктов (веществ, образовавшихся в результате реакции), используя нижние индексы, указывают их агрегатные состояния: «к» – кристаллическое; «ж» – жидкое; «г» – газообразное; «р» – раствор.

б) в правой части уравнения указывают тепловой эффект реакции.

Например:

$$2Na_к + H_2O_ж = 2NaOH_р + H_{2,г} + 368\ кДж.$$

В таблицах обычно приводятся тепловые эффекты реакций при постоянном давлении, которые обозначаются $\Delta_r H_T^0$, где нижний индекс T соответствует температуре, к которой относится данное значение теплового эффекта (обычно для $T = 298$ К). Верхний индекс «^{0}» означает, что все участники реакции находятся в стандартных состояниях. Этот тепловой эффект реакции называют изменением энтальпии реакции или чаще просто *энтальпией реакции*.

Экспериментальным определением тепловых эффектов различных реакций занимается раздел химии, называемый **термохимией**. Найденные величины составляют основы справочников. С их помощью можно рассчитать тепловые эффекты других реакций, даже тех, которые невозможно осуществить экспериментально. Для этого необходимо составить цикл из термохимических реакций, которые можно осуществить экспериментально и результатом сложения которых является искомая реакция. Для составления подобных термохимических циклов необходимо познакомиться с важнейшими определениями, приведенными ниже.

§ 1.3.2. Стандартная теплота (энтальпия) образования соединения

Эта величина является одной из ключевых величин в термодинамике.

Стандартной энтальпией образования химического соединения называют стандартное изменение энтальпии в результате реакции образования 1 моля этого вещества из простых веществ, взятых в том агрегатном состоянии или аллотропной модификации, в которых они находятся при стандартных условиях.

Стандартные энтальпии образования простых веществ (в аллотропных модификациях, устойчивых при стандартных условиях) принимаются равными нулю. Для обозначения стандартной энтальпии образования соедине-

ния принята следующая форма записи: $\Delta_f H^0_{298}(KNO_3)$, где буква *f* – первая буква английского слова *formation* – «образование», значения верхнего и нижнего индексов при ΔH см. § 1.3.1. Для KNO_3 стандартная энтальпия образования соответствует изменению энтальпии в реакции (которую на самом деле провести невозможно):

$$K_к + 0{,}5\,N_{2,г} + 1{,}5\,O_{2,г} = KNO_{3,к}.$$

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298}(KNO_3).$$

Энтальпия образования измеряется в единицах кДж/моль.

§ 1.3.3. Стандартная энтальпия сгорания

Эта величина чаще всего определяется при термохимических измерениях в калориметрах (специальных приборах).

Стандартной энтальпией сгорания вещества называется энтальпия реакции сгорания этого вещества в кислороде с образованием оксидов элементов, как правило[5], имеющих высшую степень окисления, или простых веществ, если они более устойчивы в данных условиях, чем оксиды.

Примерами могут служить следующие реакции:

$$CH_{4,г} + 2O_{2,г} = 2H_2O_ж + CO_{2,г};$$
$$NH_{3,г} + 1{,}5\,O_{2,г} = 0{,}5\,N_{2,г} + 1{,}5\,H_2O_ж;$$
$$CS_{2,ж} + 3O_{2,г} = CO_{2,г} + 2SO_{2,г}.$$

§ 1.3.4. Стандартная энергия (энтальпия) химической связи

Стандартная энтальпия химической связи – это изменение энтальпии в реакции образования одного моля газообразных двухатомных молекул (или других двухатомных частиц) из атомов веществ, находящихся в газообразном состоянии на бесконечном удалении:

$$H_г + Cl_г = HCl_г;$$
$$C_г + H_г = CH_г.$$

Образование химической связи – процесс экзотермический, и поэтому энтальпия его всегда имеет отрицательное значение. Энтальпия обратной реакции, соответствующая реакции диссоциации двухатомной молекулы (частицы) и удалению газообразных атомов на бесконечное расстояние друг от друга, называется **энтальпией разрыва связи**. В этом случае процесс эндотермический, и она имеет положительное значение.

[5] Наиболее важные исключения: энтальпия сгорания серосодержащих веществ определяется для сгорания до SO_2, азотсодержащих – до молекулярного азота.

Для двухатомных молекул энтальпия разрыва связи определяется как **энтальпия диссоциации.** Для многоатомных молекул эта величина является условной и отвечает энтальпии такого процесса, при котором *данная химическая связь* разрывается, а все остальные связи остаются без изменения. Реально для многоатомных молекул можно определить лишь *среднее значение* энтальпии разрыва химической связи, потому что энтальпии последовательных разрывов связей в них не равноценны. Например, энтальпия отрыва первого атома водорода от молекулы метана не равна энтальпии отрыва второго и т. д.

Химические связи условно подразделяют на прочные, или сильные (энергия разрыва связи > 500 кДж/моль), слабые (от ~ 100 до ~ 20 кДж/моль), водородные (~ 15 кДж/моль). Межмолекулярные (ван-дер-ваальсовы) силы имеют энергию связи ~ 5 кДж/моль и менее.

§ 1.3.5. Стандартная энтальпия сублимации, испарения и плавления

Стандартная энтальпия сублимации (испарения) равна стандартному изменению энтальпии при переходе одного моля твердого (жидкого) вещества в газообразное состояние.

Так как большинство металлов переходит в газ в атомарном состоянии, для металлов эту величину еще называют **энтальпией атомизации**.

Стандартная энтальпия плавления равна стандартному изменению энтальпии при переходе одного моля вещества из твердого состояния в жидкое.

Принята следующая форма записи этих величин: $\Delta_s H^0$, $\Delta_v H^0$ и $\Delta_m H^0$. Буквы *s*, *v* и *m* являются первыми буквами английских слов *sublimation* – «сублимация (возгонка)», *vaporization* – «испарение» и *melting* – «плавление».

§ 1.3.6. Сродство к электрону, потенциал ионизации, электроотрицательность

Потенциал ионизации (ПИ) – изменение энтальпии при отрыве и удалении на бесконечное расстояние при T = 0 K электрона от атома в газообразном состоянии с образованием газообразного положительного иона, заряд которого увеличивается на единицу[6].

$$A - e^- = A^+;$$
$$A^+ - e^- = A^{2+}.$$

Эта энергия равна изменению энтальпии указанной реакции при.

Различают первый, второй и т. д. потенциалы ионизации, соответствующие удалению первого, второго и т. д. электронов из соответствующих частиц.

[6] Проще говоря, это энергия, которую нужно затратить на отрыв электрона от атома.

Сродство к электрону (СЭ) – изменение энтальпии при присоединении атомом в газообразном состоянии электрона с образованием отрицательно заряженного газообразного иона при T = 0 K.

$$A_г + e^- = A_г^- .$$

В справочниках часто приводят сродство к электрону для атомов, выраженное через энергию ионизации A^-, т. е. через энергию реакции, обратной приведенной выше. Она, как правило, имеет положительное значение (т. к. энергия затрачивается на отрыв электрона).

Потенциал ионизации и сродство к электрону могут быть измерены в эВ. Но в химии принята единица измерения кДж/моль:

ПИ [кДж/моль] = ПИ [эВ]·N_A,

СЭ [кДж/моль] = СЭ [эВ]·N_A,

Электроотрицательность определяют как величину, характеризующую способность атома смещать к себе общую электронную пару полярной ковалентной связи.

Если в двухатомной молекуле А–В электроны, образующие связь, притягиваются к атому В сильнее, чем к атому А, то атом В считается более электроотрицательным, чем атом А. Для количественной оценки электроотрицательности атомов элементов разные авторы (Л. Полинг[7]; А.Л. Оллред и Е. Рохов; Р. Малликен[8]) предложили несколько различных подходов к оценке этой величины. Численные значения электроотрицательностей, рассчитанные по различным методикам, отличаются, но, несмотря на это, *последовательность* расположения элементов по шкале электроотрицательностей практически не зависит от метода определения этой величины.

С точки зрения термодинамики удобнее пользоваться определением Малликена, по которому электроотрицательность (ЭО) равна полусумме потенциала ионизации и сродства к электрону:

$$ЭО = \frac{ПИ + СЭ}{2} . \qquad [12]$$

[7] Лайнус Карл Полинг (28.02.1901-19.08.1994) – американский химик и физик. Научные работы Полинга посвящены главным образом изучению строения молекул и природы химической связи методами квантовой механики. Первые исследования относились к кристаллографии. Полинг разработал (вместе с Дж. Слэтером) метод валентных связей, создал теорию резонанса, выдвинул идею гибридизации электронных орбиталей, разработал шкалу электроотрицательностей. Позднее Полинг занимался биохимией, в частности, структурным анализом белковых молекул и ДНК. Полинг также являлся известным борцом за мир и против ядерного оружия. Лауреат Нобелевской премии по химии (1954) и Нобелевской премии мира (1962).

[8] Роберт Сандерсон Малликен (7.06.1896-31.10.1986) – американский физик и химик. Интересовался квантовой механикой и спектроскопией. Вместе с Ф. Хундом разработал метод молекулярных орбиталей, за что был удостоен Нобелевской премии по химии в 1966 г.

Разные шкалы можно численно увязать между собой: если поделить электроотрицательность по Малликену на 3,15, то получим электроотрицательность по Полингу. Электроотрицательности некоторых элементов, рассчитанные методом Полинга, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения электроотрицательностей некоторых атомов (по Оллреду)

I	II	III	IV	V	VI	VII
		H 2,1				
Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10
Na 0,93	Mg 1,23	Al 1,47	Si 2,25	P 2,32	S 2,60	Cl 2,83
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,11	Se 2,48	Br 2,74
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21
Cs 0,86	Ba 0,97	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,96

§ 1.3.7. Закон Гесса[9]

В основе всех термохимических расчетов лежит **закон Гесса**:

> Тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода из начального состояния в конечное (от промежуточных состояний).

Из формулировки следует, что закон выполняется для любой функции состояния, характеризующей химическую реакцию. Тепловой эффект не является функцией состояния, так как, строго говоря, он зависит от пути перехода между состояниями системы. Однако этот закон оказывается справедлив для реакций, протекающих либо:

- при *постоянном объеме* – в этом случае тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы, либо
- при *постоянном давлении* – тогда тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии, т. е. разности между алгебраическими суммами энтальпий образования продуктов и исходных веществ:

$$\Delta_r H^0_{298} = \sum_{\text{прод.}} \nu_i \cdot \Delta_f H^0_{298,i} - \sum_{\text{исход.}} \nu_j \cdot \Delta_f H^0_{298,j}\,, \qquad [13]$$

[9] Гесс Герман Иванович (7.08.1802-12.12.1850) – русский химик, академик Петербургской АН (с 1830 г.). Впервые в России предложил систематику химических элементов (1849). Открыл основной закон термохимии (1840).

где $\Delta_r H^0_{298}$ – энтальпия реакции, r – первая буква слова *reaction*, ν_i и ν_j – количества (молей) веществ, вступивших в реакцию, и продуктов реакции.

Размерность энтальпии реакции – кДж.

С помощью закона Гесса можно определить энтальпии образования веществ, которые невозможно измерить непосредственно, например, глюкозы. Действительно, осуществить в калориметре реакцию образования глюкозы из простых веществ:

$$6C_к + 6H_{2,г} + 3O_{2,г} = C_6H_{12}O_{6,к}.$$

невозможно, а измерить экспериментально тепловой эффект реакции ее сгорания довольно легко:

$$C_6H_{12}O_{6,к} + 6O_{2,г} = 6CO_{2,г} + 6H_2O_ж.$$

Тепловой эффект этой реакции, согласно закону Гесса, определяется уравнением:

$$\Delta_r H^0_{298} = 6\,\Delta_f H^0_{298,CO_2} + 6\,\Delta_f H^0_{298,H_2O} - \Delta_f H^0_{298,C_6H_{12}O_6}\ .$$

Из этого уравнения можно определить энтальпию образования глюкозы:

$$\Delta_f H^0_{298,C_6H_{12}O_6} = 6\,\Delta_f H^0_{298,CO_2} + 6\,\Delta_f H^0_{298,H_2O} - \Delta_r H^0_{298}.$$

Энтальпии образования воды и углекислого газа определены экспериментально и занесены в справочные таблицы, тепловой эффект реакции сгорания глюкозы определяют в калориметре.

Другим примером применения закона Гесса может служить нахождение энтальпии образования этилена.

Известны энтальпии реакций:

- гидрирования этилена (– 136,8 кДж/моль),
- сгорания этана (– 1559,8 кДж/моль),

и энтальпии образования углекислого газа и воды:

$$\Delta_f H^0_{298,CO_{2Г}} = -393{,}3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^0_{298,H_2O_Ж} = -285{,}8 \text{ кДж/моль}.$$

Запишем термохимический цикл из указанных реакций таким образом, чтобы их суммой явилась реакция образования одного моля этилена:

$2C_г + 2O_{2,г} = 2CO_{2,г}$	$\Delta_r H^0_{298} = 2 \cdot (-393{,}3) = -786{,}6$ кДж
$3H_{2,г} + 1{,}5\,O_{2,г} = 3H_2O_ж$	$\Delta_r H^0_{298} = 3 \cdot (-285{,}8) = -857{,}4$ кДж
$C_2H_{6,г} = C_2H_{4,г} + H_{2,г}$	$\Delta_r H^0_{298} = +136{,}8$ кДж
$2CO_{2,г} + 3H_2O_ж = C_2H_{6,г} + 3{,}5\,O_{2,г}$	$\Delta_r H^0_{298} = +1559{,}8$ кДж
$2C_{гр.} + 2H_{2,г} = C_2H_{4,г}$	$\Delta_r H^0_{298} = +52{,}6$ кДж.

Т. к. реакция записана для одного моля C_2H_4, то $\Delta_f H^0_{298,C_2H_4} = 52{,}6$ кДж/моль.

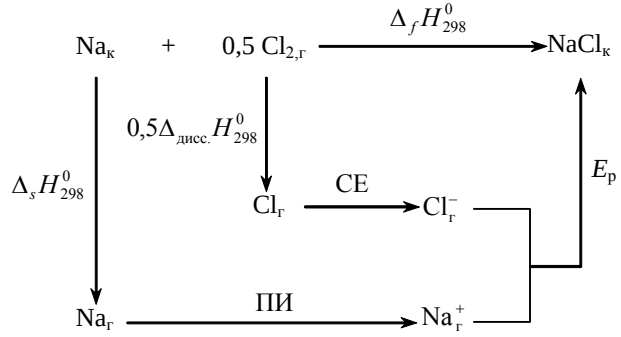
§ 1.3.8. Цикл Борна-Габера

Энергия кристаллической решетки равна энтальпии образования одного моля кристалла из газообразных катионов и анионов.

Экспериментально определить эту величину нельзя, но ее можно рассчитать, используя цикл Борна-Габера[10]. В качестве примера рассмотрим следующую реакцию:

$$Na^{+}_{г} + Cl^{-}_{г} = NaCl_{к} + E_{р}.$$

Для этого изобразим цикл:



Термохимический цикл для расчета энергии кристаллической решетки хлорида натрия складывается из следующих реакций:

$Na_{к} + 0{,}5Cl_{2,г} = NaCl_{к}$	$-414{,}2$ кДж
$Na_{г} = Na_{к}$	$-108{,}8$ кДж
$Na^{+}_{г} + e^{-} = Na_{г}$	$-489{,}5$ кДж
$Cl_{г} = 0{,}5\,Cl_{2,г}$	$-242{,}7 \cdot 0{,}5$ кДж
$Cl^{-}_{г} = Cl_{г} + e^{-}$	$+368{,}2$ кДж
$Na^{+}_{г} + Cl^{-}_{г} = NaCl_{г}$	$E_{р}$

Отсюда

$$E_{р} = \Delta_f H^0_{NaCl} - \Delta_s H^0_{Na} - \Delta_{дисс.} H^0_{Cl_2} - CE - ПИ =$$

$$= -414{,}2 - 108{,}8 - 0{,}5 \cdot 242{,}7 - (-368{,}2) - 489{,}5 = -765{,}6 \text{ кДж/моль}.$$

[10] Макс Борн (11.12.1882-5.01.1970) – немецкий физик, друг Эйнштейна, лауреат Нобелевской премии по физике за фундаментальные исследования в квантовой механике. Занимался также исследованиями свойств кристаллов. Кроме научной деятельности, выступал против оружия массового уничтожения.
Фриц Габер (9.12.1868-29.01.1934) – немецкий химик. Занимался электрохимией топлива, созданием электродов для регистрации окислительно-восстановительных процессов, термодинамикой. Разработал (совместно с К. Бошем) промышленный процесс синтеза аммиака, за что был удостоен Нобелевской премии в 1919 г. Участвовал в разработке и производстве химического оружия.

Иногда энергию решетки определяют как энергию обратного процесса, т. е. энергию, поглощаемую при разрушении одного моля кристаллического вещества с образованием газообразных одноатомных ионов, удаленных друг от друга на бесконечное расстояние. И, следовательно, эти величины отличаются друг от друга *только знаком.*

Поскольку потенциал ионизации, сродство к электрону и энергия диссоциации относятся к температуре 0 К, то надо брать и энтальпии образования и сублимации при этой температуре. Но во многих справочниках они обычно приведены для T = 298 K. В связи с этим при расчетах по циклу Борна-Габера пользуются приближением $\Delta H_0^0 \approx \Delta H_{298}^0$.

§ 1.3.9. Закон Кирхгофа[11]

На практике тепловые эффекты реакций определяются при различных температурах, а для сопоставления необходимо пересчитать их к одной и той же температуре. Это невозможно без знания зависимости теплоемкости от температуры. Характер изменения теплоемкости от температуры представлен на рис. 1. Теория теплоемкости, особенно для твердых тел и жидкостей, разработана недостаточно хорошо. Экспериментальные значения теплоемкостей при различных температурах стараются описать степенным рядом, причем в зависимости от желаемой степени точности используют ряды с различным числом членов. В общем виде:

$$C_p = a + bT + cT^2 + \ldots \qquad [14]$$

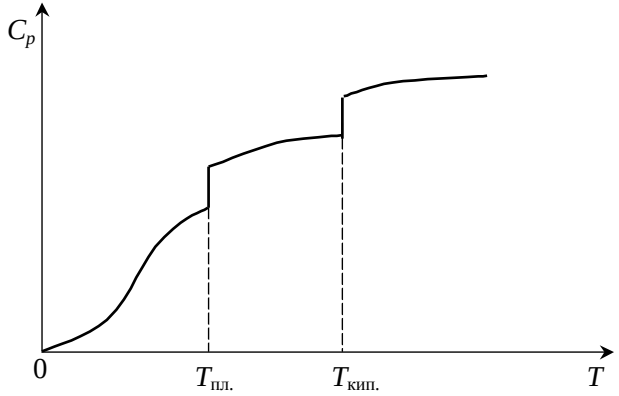


Рис.1. *Зависимость теплоемкости от температуры.*

[11] Густав Роберт Кирхгоф (12.03.1824-17.10.1887) – немецкий физик. Установил правила для электрической цепи, названные его именем. Совместно с Р. Бунзеном заложил основы спектрального анализа (1859), открыл цезий (1860) и рубидий (1861). Ввел понятие абсолютно черного тела и открыл цикл законов, описывающих тепловое поглощение и излучение. Автор работ по механике и термодинамике.

Чем больше членов, тем точнее описывается зависимость теплоемкости от температуры. Коэффициенты *a*, *b*, *c* для каждого вещества свои и определяются экспериментально. Площадь под кривой на рисунке 1 равна теплоте, которую надо добавить к $\Delta_f H_0^0$, чтобы получить значение энтальпии образования при любой температуре. Математически эта площадь равна определенному интегралу:

$$\Delta_f H_T^0 = \Delta_f H_0^0 + \int_0^{T_{пл}} \Delta_f C_к dT + \Delta_m H^0 + \int_{T_{пл.}}^{T_{кип.}} \Delta_f C_ж dT + \Delta_v H^0 + \int_{T_{кип.}}^{T} \Delta_f C_г dT + \sum \Delta H_{фазовыхпереходовв-ва} \quad [15]$$

Например, для реакции:

$$K + \tfrac{1}{2} N_2 + \tfrac{3}{2} O_2 = KNO_3$$

при расчете $\Delta_f H_T^0$ для *T* выше $T_{пл.}$ калия необходимо учитывать энтальпию плавления металлического калия и изменение теплоемкости в результате реакции образования:

$$\Delta_f C_p = C_p(KNO_3) - C_p(K_к) - ½\, C_p(N_{2\,г}) - 3/2\, C_p(O_{2\,г}). \quad [16]$$

Если соединение претерпевает полиморфные превращения, то необходимо учитывать и теплоты этих переходов.

Выражение для пересчета энтальпий реакций от одной температуры к другой будет выглядеть так:

$$\Delta_r H_T^0 = \sum \nu_i \left(\Delta_f H_{298,i}^0 + \int C_{p,i} dt\right) - \sum \nu_i \left(\Delta_f H_{298,j}^0 + \int C_{p,j} dt\right) =$$

$$= \left(\sum \nu_i \Delta_f H_{298,i}^0 - \sum \nu_j \Delta_f H_{298,j}^0\right) + \int_{298}^{T} \left(\sum \nu_i C_{p,i} - \sum \nu_j C_{p,j}\right) dT \quad [17]$$

Первая разность, согласно уравнению [13], представляет энтальпию реакции при $T = 298$ К, а вторая – изменение теплоемкости в результате реакции:

$$\Delta_r C_p = \sum \nu_i C_{p,i} - \sum \nu_j C_{p,j} \quad [18]$$

При расчете $\Delta_r C_p$ также необходимо учитывать изменение теплоемкости при фазовых превращениях простых веществ, если в расчетном интервале температур они претерпевают фазовые переходы.

Из уравнения [17] получим выражение закона Кирхгофа для химической реакции:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT \quad [19]$$

После изучения §§ 1.1-1.3 Вы должны:

- знать определения основных понятий термодинамики и первый закон термодинамики;
- знать обозначения и физический смысл таких функций состояния, как внутренняя энергия, энтальпия;
- использовать закон Гесса для расчета стандартной энтальпии образования, сгорания, химической связи, фазовых переходов через другие стандартные энтальпии;
- знать и уметь пользоваться такими характеристиками атома, как потенциал ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

Задачи с разбором

1. *Запишите уравнение реакции, изменение энтальпии которой является стандартной энтальпией образования* $\Delta_f H^0_{298}$ *Na_2CO_3.*

По определению, стандартная энтальпия образования вещества – это изменение энтальпии реакции образования 1 моля этого вещества из простых веществ, взятых в аллотропной модификации и агрегатном состоянии, в которых они находятся при стандартных условиях.

Простые вещества, из которых «составлен» карбонат натрия – это Na, C и кислород O_2. Не вызывает сомнения, что натрий должен быть твердым, а кислород – газообразным. Но углерод образует множество аллотропных модификаций. Из них за нулевую точку отсчета при стандартных условиях принят графит.

Составим уравнение:

$$4Na_{тв} + 2C_{гр} + 3O_{2\,г} = 2Na_2CO_{3\,тв}.$$

Однако, согласно этому уравнению, образуются 2 моля карбоната натрия. Чтобы получился 1 моль, как этого требует определение, разделим все коэффициенты на 2:

$$2Na_{тв} + C_{гр} + 3/2\ O_{2\,г} = Na_2CO_{3\,тв}.$$

Обратите внимание на то, что это уравнение не имеет ничего общего с реальными способами получения карбоната натрия. Однако изменение энтальпии именно этой реакции является $\Delta_f H^0_{298}$ (Na_2CO_3).

2. *Запишите уравнение реакции, изменение энтальпии которой является стандартной энтальпией сгорания* $\Delta_b H^0_{298}$ *ацетилена.*

По определению, стандартная энтальпия сгорания вещества – это изменение энтальпии реакции сгорания 1 моля этого вещества в кислороде с образованием оксидов элементов в высшей степени окисления (или простых веществ, если они более устойчивы при стандартных условиях).

Ацетилен – C_2H_2. Составим уравнение реакции:

$$2C_2H_{2\,г} + 5O_{2\,г} = 4CO_{2\,г} + 2H_2O_ж.$$

Однако это – уравнение горения 2 молей ацетилена. Чтобы получился 1 моль, как этого требует определение, разделим все коэффициенты на 2:

$$C_2H_{2\,г} + 5/2\ O_{2\,г} = 2CO_{2\,г} + H_2O_ж.$$

Обратите внимание, что при реальном горении ацетилена наряду с углекислым газом CO_2 образуется угарный газ CO и сажа C. Но именно приведенное уравнение соответствует $\Delta_b H^0_{298}$ацетилена.

3. *Найти теплоту испарения воды, если:*

$$CH_{4\,г} + 2O_{2\,г} = CO_{2\,г} + 2H_2O_г \qquad \Delta_r H^0_{298} = -802\ кДж;$$

$$CH_{4\,г} + 2O_{2\,г} = CO_{2\,г} + 2H_2O_ж \qquad \Delta_r H^0_{298} = -890\ кДж.$$

Запишем термохимические уравнения (т.е. химические уравнения, в которые в качестве «продукта реакции» входит изменение энтальпии) горения метана до жидкой и газообразной воды:

$$CH_{4\,г} + 2O_{2\,г} = CO_{2\,г} + 2H_2O_г – 802\ кДж;$$
$$CH_{4\,г} + 2O_{2\,г} = CO_{2\,г} + 2H_2O_ж – 890\ кДж.$$

Термохимические уравнения можно комбинировать, как обычные алгебраические уравнения. Теплота испарения воды – это изменение энтальпии процесса

$$H_2O_ж \rightarrow H_2O_г.$$

Преобразуем записанные уравнения так, чтобы получить эту «реакцию». Попробуем вычесть из первого уравнения второе:

$$0 = 2H_2O_г – 2H_2O_ж + 890\ кДж – 802\ кДж.$$

Перенесем вещества со знаком «минус» в левую часть, а вещества со знаком «плюс» и цифры оставим в правой:

$$2H_2O_ж = 2H_2O_г.+ 88\ кДж.$$

В этом процессе участвуют 2 моля воды, а $\Delta_r H^0_{298}$ выражается в кДж/моль. Разделим уравнение на 2:

$$H_2O_ж = H_2O_г.+ 44\ кДж.$$

Ответ: 44 кДж/моль.

4. *Теплоты сгорания водорода, ацетилена и графита составляют -285,9; -1299,6; -393,5 кДж/моль соответственно. Вычислить теплоту образования ацетилена.*

Теплота сгорания какого-либо вещества – это по определению изменение энтальпии реакции горения в кислороде 1 моля этого вещества. Составим термохимические уравнения реакций:

$$H_{2\,г} + 1/2\ O_{2\,г} = H_2O_ж - 285{,}9\ кДж;$$
$$C_{гр} + O_{2\,г} = CO_{2\,г} - 393{,}5\ кДж;$$
$$C_2H_{2\,г} + 5/2\ O_{2\,г} = 2CO_{2\,г} + H_2O_ж - 1299{,}6\ кДж.$$

Теплота образования – это изменение энтальпии синтеза 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях. Составим термохимическое уравнение синтеза ацетилена:

$$2C_{гр} + H_{2\,г} = C_2H_{2\,г} + \Delta_f H^0_{298}\ (C_2H_2).$$

Скомбинируем уравнения горения, чтобы получить уравнение синтеза ацетилена. Есть простой способ сделать это. В левой части уравнения синтеза стоят 2 моля графита и 1 моль водорода, в правой – 1 моль ацетилена. Значит, уравнение горения графита умножаем на 2 и складываем с уравнением горения водорода, а затем вычитаем уравнение горения ацетилена:

$+1\cdot$	$H_{2\,г} + 1/2\ O_{2\,г} = H_2O_ж$	– 285,9 кДж
$+2\cdot$	$C_{гр} + O_{2\,г} = CO_{2\,г}$	– 393,5 кДж
$-1\cdot$	$C_2H_{2\,г} + 5/2\ O_{2\,г} = 2CO_{2\,г} + H_2O_ж$	– 1299,6 кДж

$$2C_{гр} + H_{2\,г} - C_2H_{2\,г} + 5/2\ O_{2\,г} - 5/2\ O_{2\,г} = 2CO_{2\,г} + H_2O_ж - 2CO_{2\,г} - H_2O_ж$$
$$- 2\cdot 393{,}5\ кДж - 285{,}9\ кДж + 1299{,}6\ кДж$$

После сокращения:

$$2C_{гр} + H_{2\,г} = C_2H_{2\,г} - 226{,}7\ кДж.$$

Ответ: -226,7 кДж/моль.

5. *Теплота сгорания 1 моль этана -1560 кДж, ацетилена -1302 кДж. Какой из газов при сгорании дает более высокую температуру? Ответ обоснуйте.*

Напрашивается ответ: этана, так как при его сгорании выделяется больше энергии. Однако составим уравнения реакций горения:

$$C_2H_{6\,г} + 7/2\ O_{2\,г} = 2CO_{2\,г} + 3H_2O_ж - 1560\ кДж;$$
$$C_2H_{2\,г} + 5/2\ O_{2\,г} = 2CO_{2\,г} + H_2O_ж - 1302\ кДж.$$

Тепловые эффекты близки, но выделяющееся тепло в первом случае тратится на нагрев 9,5 моль веществ (3 моля из которых – вода, обладающая высокой теплоемкостью), а во втором - 4,5 моль (1 моль из которых – вода), т.е. примерно в два раза меньшего количества вещества.

Изменение температуры связано с тепловым эффектом соотношением

$$Q = C\Delta T,$$

где C – общая теплоемкость системы. Поэтому при сгорании ацетилена температура будет выше.

6*. *Вычислите тепловой эффект реакции*

$$3C_2H_4 = 2C_2H_2 + 2CH_4$$

при стандартных условиях, если:

ΔH^0_{298} *(атомизации графита)* = *714,78 кДж/моль;*

энергии разрыва связей *E(H-H) = 431,63 кДж/моль;*
E(C-H) = 413,82 кДж/моль;
E(C=C) = 585,20 кДж/моль;
E (C≡C) = 806,74 кДж/моль.

Способ 1.

$$\Delta_r H^0_{298} = 2\Delta_f H^0_{298}(CH_{4\,г}) + 2\Delta_f H^0_{298}(C_2H_{2\,г}) - 3\Delta_f H^0_{298}(C_2H_{4\,г}).$$

Найдем $\Delta_f H^0_{298}$ каждого из этих веществ через энергии разрыва связей:

$C_{кр} = C_г$	ΔH^0_{298} (атом. графита)
$2H_{2\,г} = 4H_г$	$2E$(H-H)
$C_г + 4H_г = CH_{4\,г}$	$-4E$(C-H)

$C_{кр} + 2H_{2\,г} = CH_{4\,г}$ $\Delta_f H^0_{298}(CH_{4\,г})$

$$\Delta_f H^0_{298}(CH_{4\,г}) = \Delta H^0_{298}\text{ (атом. графита)} + 2E(H\text{-}H) - 4E(C\text{-}H) =$$
$$714{,}78 + 2\cdot 431{,}63 - 4\cdot 413{,}82 = -77{,}24\text{ кДж/моль.}$$

$2C_{кр} = 2C_г$	$2\Delta H^0_{298}$ (атом. графита)
$2C_г = C{=}C$	$-E$(C=C)
$2H_{2\,г} = 4H_г$	$2E$(H-H)
$C{=}C + 4H_г = C_2H_{4\,г}$	$-4E$(C-H)

$2C_{кр} + 2H_{2\,г} = C_2H_{4\,г}$ $\Delta_f H^0_{298}(C_2H_{4\,г})$

$$\Delta_f H^0_{298}(C_2H_{4\,г}) = 2\Delta H^0_{298}\text{ (атом. графита)} - E(C{=}C) + 2E(H\text{-}H) - 4E(C\text{-}H) =$$
$$2\cdot 714{,}78 - 585{,}20 + 2\cdot 431{,}63 - 4\cdot 413{,}82 = 52{,}34\text{ кДж/моль.}$$

$2C_{кр} = 2C_г$	$2\Delta H^0_{298}$ (атом. графита)
$2C_г = C{\equiv}C$	$-E$(C≡C)
$H_{2\,г} = 2H_г$	E(H-H)
$C{\equiv}C + 2H_г = C_2H_{2\,г}$	$-2E$(C-H)

$2C_{кр} + H_{2\,г} = C_2H_{2\,г}$ $\Delta_f H^0_{298}(C_2H_{2\,г})$

$$\Delta_f H^0_{298}(C_2H_{2\,г}) = 2\Delta H^0_{298}\text{ (атом. графита)} - E(C{\equiv}C) + E(H\text{-}H) - 2E(C\text{-}H) =$$
$$2\cdot 714{,}78 - 806{,}74 + 431{,}63 - 2\cdot 413{,}82 = 226{,}81\text{ кДж/моль.}$$

Подставим $\Delta_f H^0_{298}$ веществ в выражение для $\Delta_r H^0_{298}$:

$$\Delta_r H^0_{298} = 2\cdot(-77{,}24) + 2\cdot 226{,}81 - 3\cdot 52{,}34 = 142{,}12\text{ кДж.}$$

Ответ: 142,12 кДж.

Способ 2.

$$3C_2H_4 = 2C_2H_2 + 2CH_4.$$

В процессе этой реакции разрываются 3 связи C=C и 12 связей C-H; образуются 2 связи C≡C и 4 + 8 = 12 связей C-H. Таким образом, процесс сводится к разрыву 3 связей C=C и образованию 2 связей C≡C.

$$\Delta_r H^0_{298} = 3E(C{=}C) - 2E(C{\equiv}C) = 3\cdot585{,}20 - 2\cdot806{,}74 = 142{,}12 \text{ кДж}.$$

Ответ: 142,12 кДж.

Задачи для самостоятельного решения

1. Запишите уравнение реакции, изменение энтальпии которой является стандартной энтальпией образования а) O_3; б) KNO_3; в) $CuSO_4{\cdot}5H_2O$; г) HClO.

2. Запишите уравнение реакции, изменение энтальпии которой является стандартной энтальпией а) сгорания C_2H_6 в кислороде; б) фторирования серы; в) хлорирования фосфора; г) термической диссоциации иода.

3. Вычислить изменение энтальпии реакции

$$(CuOH)_2CO_{3\,тв} = 2CuO_{тв} + CO_{2\,г} + H_2O_г,$$

если теплоты образования малахита, оксида меди (II), углекислого газа и парообразной воды равны, соответственно: -1051, -162, -394 и -242 кДж/моль.

4. Вычислить $\Delta_f H^0_{298}$ сахарозы, если $\Delta_r H^0_{298}$ реакции

$$8KClO_{3\,тв} + C_{12}H_{22}O_{11\,тв} = 8KCl_{тв} + 12CO_{2\,тв} + 11H_2O_г$$

составляет -5528 кДж, а стандартные теплоты образования хлората калия, хлорида калия, углекислого газа и парообразной воды равны, соответственно: -391, -436, -394 и -242 кДж/моль.

5. Даны три реакции:

$2C_8H_{18\,ж} + 25O_{2\,г} = 16CO_{2\,г} + 18H_2O_ж$ $\Delta_r H^0_{298}$ = -10920 кДж;

$H_{2\,г} + 1/2\ O_{2\,г} = H_2O_ж$ $\Delta_r H^0_{298}$ = -286 кДж;

$2C_{57}H_{110}O_{6\,тв} + 163O_{2\,г} = 114CO_{2\,г} + 110H_2O_ж$ $\Delta_r H^0_{298}$ = -75520 кДж.

а) Вычислить теплотворную способность (т.е. тепловой эффект реакции в кДж/г)) водорода и октана C_8H_{18} – одного из основных компонентов бензина.

б) Какое топливо более экономично?

в) Найдите калорийность (тепловой эффект реакции окисления в кДж/г) стеарина (одного из жиров – долговременных накопителей энергии в организме) $C_{57}H_{110}O_6$ и сравните его с теплотворной способностью топлив из п. а).

6. Вычислите $\Delta_f H^0_{298}$ацетилена, если $\Delta_f H^0_{298}$углекислого газа и жидкой воды равны, соответственно, -285,9 и -393,5 кДж/моль, а теплота сгорания ацетилена составляет 1299,6 кДж/моль.

7. Вычислите стандартную энтальпию реакции

$$H_2S_г + Br_{2\,г} = 2HBr_г + S_{ромб.},$$

если стандартные энтальпии образования $H_2S_г$ и $HBr_г$ равны -20,9 и -36,1 кДж/моль, а стандартная энтальпия испарения брома 30,9 кДж/моль.

8. Стандартная теплота сгорания твердой мочевины $(NH_2)_2CO$ до $CO_{2\,г}$, $N_{2\,г}$ и $H_2O_ж$ составляет 632 кДж/моль. Напишите уравнение реакции. Вычислите стандартную энтальпию образования мочевины, если стандартные энтальпии образования $CO_{2\,г}$, $N_{2\,г}$ и $H_2O_ж$ равны -393,5 и -285,8 кДж/моль.

9*. Вычислите теплоту реакции

$$CH_4(г.) + Cl_2(г.) = CH_3Cl(г.) + HCl(г.)$$

в стандартных условиях, если:

ΔH^0_{298} (атомизации графита) = 714,78 кДж/моль;

энергии разрыва связей E(H-H) = 431,63 кДж/моль;
E(C-H) = 413,82 кДж/моль;
E(C-Cl) = 292,60 кДж/моль;
E(Cl-Cl) = 238,26 кДж/моль;
E(H-Cl) = 427,20 кДж/моль.

10*. Вычислите стандартную энтальпию реакции

$$2NH_3(г.) = N_2H_4(г.) + H_2(г.),$$

если: энергии связей E(N-H) = 388,74 кДж/моль;
E(N-N) = 112,86 кДж/моль;
энергии диссоциации $E_D(H_2)$ = 431,63 кДж/моль;
$E_D(N_2)$ = 940,50 кДж/моль.

11*. Даны энтальпии образования при 298 К в кДж/моль:

Br (г)	Br^+ (г)	Br^- (г)	Br^- (р)	Br_2 (ж)	Br_2 (г)	Br_2 (р)
+111,84	+1260,14	-218,87	-121,71	0	30,91	-0,84

Рассчитайте: а) энтальпию диссоциации газообразного брома;
б) энтальпию растворения брома в воде;
в) энтальпию ионизации атомарного брома;
г) энтальпию конденсации брома;
д) сродство атомарного брома к электрону;
е) энтальпию гидратации бромид-иона.

12*. Вычислите стандартную энтальпию образования водного раствора азотистой кислоты, если при 298 К:

$NH_4NO_{2\,р\text{-}р} = N_{2\,г} + 2H_2O_ж$ $\Delta_r H^0_{298}$ = -320,0 кДж;

$NH_{3\,р\text{-}р} + HNO_{2\,р\text{-}р} = NH_4NO_{3\,р\text{-}р}$ $\Delta_r H^0_{298}$ = -37,7 кДж;

$NH_{3\,р\text{-}р} = 1/2\ N_{2\,г} + 3/2\ H_{2\,г}$ $\Delta_r H^0_{298}$ = +84,9 кДж;

$H_{2\,г} + 1/2\ O_{2\,г} = H_2O_ж$ $\Delta_r H^0_{298}$ = 285,8 кДж.

13*. Вычислите стандартную энтальпию образования газообразного бромоводорода, если при 298 К:

$2KBr_{р\text{-}р} + Cl_{2\,г} = 2KCl_{р\text{-}р} + Br_{2\,р\text{-}р}$ $\Delta_r H^0_{298}$ = -92,9 кДж;

$1/2\ H_{2\,г} + 1/2\ Cl_{2\,г} = HCl_{р\text{-}р}$ $\Delta_r H^0_{298}$ = -166,8 кДж;

$Br_{2\,ж} = Br_{2\,р\text{-}р}$ $\Delta_r H^0_{298}$ = -0,8 кДж;

$HBr_{г} = HBr_{р\text{-}р}$ $\Delta_r H^0_{298}$ = -81,2 кДж.

14*. При нейтрализации 1 л 1М HCl с помощью 1 л 1М NaOH выделилось 57,3 кДж теплоты. Каково изменение энтальпии при взаимодействии а) 1 л 2М $HClO_4$ и 1 л 1М KOH; б) 1 л 1М H_2SO_4 и 3 л 1М NaOH?

15*. Для устойчивого горения пиротехнической смеси без доступа воздуха необходимо, чтобы на 1 г этой смеси (исходных веществ) выделялось не менее 1,5 кДж. Вычислите минимальную массу угля (допустимо считать его чистым углеродом), которую нужно добавить к 100 г хлората калия для устойчивого горения смеси, если $\Delta_r H^0_{298}$ реакции

$$KClO_{3\,тв} = KCl_{тв} + 3/2\ O_{2\,г}$$

составляет -48 кДж/моль.

§ 1.4. Второй и третий законы (начала) термодинамики

Ограниченность первого начала термодинамики заключается в том, что оно не определяет направления обмена тепловой энергией между телами. Первое начало не запрещает переход тепла от менее нагретого тела к более нагретому. Суть *второго начала* состоит в том, что оно определяет направление самопроизвольного протекания процессов, в том числе и химических реакций.

Самопроизвольным называется процесс, который протекает самостоятельно без воздействия внешних факторов.

Например, если соединить два сосуда – заполненный газом и пустой, то газ самопроизвольно заполнит весь объем. Взаимодействие металлического натрия с водой при н. у. также происходит самопроизвольно. Обратные процессы можно осуществить, оказав *внешнее* воздействие.

Для исследователя необходимо иметь критерий, с помощью которого можно было бы предсказать направление самопроизвольного протекания процесса. Следовательно, должна существовать еще одна функция состояния, которая с учетом первого начала термодинамики позволяет предсказать направление протекания процесса в изолированных системах. Такой функцией состояния является **энтропия (S)**.

Интерпретировать энтропию можно как с точки зрения *макроскопического* состояния системы, так и с точки зрения *микроскопического*.

§ 1.4.1. Понятие энтропии с позиций классической термодинамики

Если рассматривать систему в целом, то в обратимом процессе, протекающем при постоянной температуре, изменение энтропии будет равно:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр.}}}{T} \qquad [20]$$

Иначе говоря, энтропия – это функция состояния, изменение которой в обратимом процессе, протекающем при постоянной температуре, равно *Q/T*.

Для необратимого процесса равенство превращается в неравенство:

$$\Delta S > \frac{Q_{\text{необр.}}}{T} \qquad [21]$$

Поскольку энтропия является функцией состояния, то ее изменение не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое, а определяется только значениями энтропии для системы в исходном и конечном состояниях. Размерность энтропии $[S]$ = Дж/моль · К.

Существует много формулировок **второго начала термодинамики**. Приведем одну из них.

> В *изолированной* системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии.

В самопроизвольном процессе	$\Delta S > 0$;
в равновесном процессе	$\Delta S = 0$;
в не самопроизвольном процессе	$\Delta S < 0$.

В случае изотермического процесса для идеального газа изменение внутренней энергии равно нулю, отсюда, согласно уравнению [3]:

$$Q_{\text{обр.}} = -A_{\text{расшир.}} \qquad [22]$$

$$A_{\text{расшир.}} = -\int_{V_1}^{V_2} p\, dV \qquad [23]$$

Используя уравнение Менделеева-Клапейрона, получим:

$$A_{\text{расшир.}} = -\int_{V_1}^{V_2} RT\ \frac{dV}{V} = -RT\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad [24]$$

Скомбинировав выражения [20], [22] и [24], получим для изменения энтропии в изотермическом процессе расширения одного моля идеального газа:

$$\Delta S = R\ln\frac{V_2}{V_1}. \qquad [25]$$

§ 1.4.2. Статистическая интерпретация понятия энтропии

Больцман[12] вывел соотношение, связывающее абсолютную энтропию с числом микроскопических состояний системы, соответствующих данному макроскопическому состоянию (или термодинамической вероятностью):

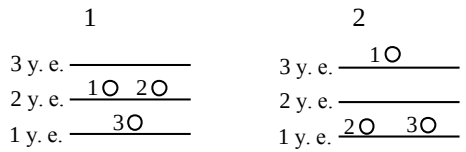
$$\boldsymbol{S = k \cdot \ln W}, \qquad [26]$$

где

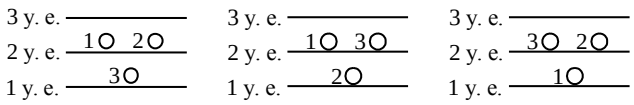
$$k = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \cdot 10^{-23} Дж \cdot K^{-1} - \qquad [27]$$

постоянная Больцмана, а W – число микроскопических состояний системы, описывающих полную энергию системы.

Макроскопическое состояние включает в себя множество микроскопических состояний. Их число для различных систем может подсчитываться по-разному. По Больцману макроскопическое состояние определяется количеством частиц на каждом энергетическом уровне. Частицы имеют свой номер, а полная энергия системы постоянна. Микроскопические состояния отличаются друг от друга распределением частиц по уровням энергий. Например, система из трех молекул, которые располагаются на трёх энергетических уровнях, а полная энергия системы равна пяти условным единицам, описывается двумя макроскопическими состояниями:



Каждому из них соответствуют по три микроскопических состояния ($W_1 = 3$, $W_2 = 3$), различающихся номерами частиц на разных уровнях. Например, для 1-го макроскопического состояния:



Число микросостояний для каждого макросостояния можно подсчитать по формуле:

$$W = \frac{3!}{2! \cdot 1!} = 3.$$

[12] Людвиг Больцман (20.02.1844-5.09.1906) – австрийский физик, основатель статистической механики и молекулярно-кинетической теории. Его работы касаются преимущественно диэлектрических постоянных, кинетической теории газов, термодинамики, капиллярных явлений, оптики. На могильном камне Больцмана выбита установленная им формула $S = k\ln W$.

В числителе стоит общее число перестановок трех частиц. Но, поскольку часть этих перестановок идентична (две частицы занимают одинаковый уровень), в знаменателе стоит число идентичных перестановок (между двумя частицами на 2-м уровне и «между одной частицей» на 1-м уровне).

В термодинамике мы имеем дело с системами, состоящими из огромного числа частиц, с множеством макросостояний с различными *W*.

Из формулировки второго начала термодинамики следует, что в изолированной системе при самопроизвольном процессе энтропия возрастает. Система будет самопроизвольно стремиться к макросостоянию с максимальным *W*. Следовательно, энтропию можно рассматривать как меру беспорядка в системе.

При абсолютной температуре $T = 0$ К индивидуальные химические вещества образуют идеальные кристаллы, при этом электроны находятся в невозбужденном состоянии. В этих условиях состояние вещестива можно описать только *одним способом* ($W = 1$), а логарифм единицы равен нулю. Согласно выражению [26], и энтропия при этой температуре равна нулю. Пользуясь этим, можно сформулировать **третье начало термодинамики** как:

> Энтропия индивидуального химического вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Таким образом, для энтропии можно рассчитать абсолютное значение согласно закону Кирхгофа:

$$S_T = \int_0^{T_{пл.}} \frac{C_{p,\,тв.}}{T} dT + \frac{\Delta_m H^o}{T_{пл.}} + \int_{T_{пл.}}^{T_{кип.}} \frac{C_{p,\,ж.}}{T} dT + \frac{\Delta_v H^o}{T_{кип.}} + \int_{T_{кип.}}^{T} \frac{C_{p,\,г.}}{T} dT \qquad [28]$$

Второй закон термодинамики дает критерии для самопроизвольности протекания процессов ($\Delta S > 0$) и равновесия ($\Delta S = 0$) в *изолированных* системах, которые практически не существуют. Можно применить второй закон термодинамики к неизолированным системам, находящимся при постоянной температуре. Кроме того, при этом предполагается, что система сохраняет постоянный объем или постоянное давление.

§ 1.4.3. Свободная энергия Гиббса[13]

Согласно второму началу термодинамики (уравнения [20] и [21]), при постоянном давлении и температуре для обратимого процесса:

$$Q_p - T\Delta S = \Delta H_T - T\Delta S_T = 0, \qquad [29]$$

а для необратимого процесса

$$\Delta H_T - T\Delta S_T < 0. \qquad [30]$$

[13] Джозайя Уиллард Гиббс (11.02.1839-28.04.1903) – американский математик, физик и физико-химик, один из создателей векторного анализа и математической теории термодинамики.

Разность, описываемая уравнением [30], представляет собой новую функцию состояния, так как является разностью двух функций состояния: энтальпии и энтропии, умноженной на температуру, которая, в свою очередь, подпадает под определение функции состояния. Называется эта функция **свободной энергией Гиббса** (или **изобарно-изотермическим потенциалом**[14]), определенным при постоянных температуре и давлении, обозначается буквой *G* и имеет размерность кДж/моль:

$$\boldsymbol{G \equiv H - TS.}$$

Изменение свободной энергии в процессе равно:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T. \qquad [31]$$

При постоянной температуре, когда $\Delta T = 0$, уравнение [31] превращается в следующее равенство:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \qquad [32]$$

Согласно первому началу термодинамики, изменение внутренней энергии системы равно сумме теплоты, выделенной или поглощенной в результате химической реакции или другого процесса, и полной работы, совершенной системой [2]. Полная работа процесса, протекающего при постоянных давлении и температуре, складывается из работы против сил давления и полезной работы:

$$A = -p\Delta V + A_{\text{полезн.}} \qquad [33]$$

Подставив в уравнение [32] значение изменения энтальпии [7], получим:

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V \qquad [34]$$

Комбинируя уравнения [2], [19] и [33] с уравнением [34], для изменения свободной энергии Гиббса получим:

$$\Delta G = -p\Delta V + A_{\text{полезн}} + T\Delta S + p\Delta V - T\Delta S.$$

Сократив подобные члены, получим выражение:

$$\boldsymbol{\Delta G = A_{\text{полезн.}}} \qquad [35]$$

Из выражения [35] вытекает физический смысл изменения свободной энергии Гиббса:

> **Изменение свободной энергии** равно максимальной полезной работе, которую совершает система в изобарно-изотермическом процессе.

Иными словами, это энергия, которую можно «изъять» из системы в виде полезной работы при постоянных давлении и температуре. Поэтому она и называется «*свободной*».

---

[14] При постоянном объеме определена **свободная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал)** F ≡ U – TS. Названа по имени Германа Людвига Фердинанда фон Гельмгольца (31.08.1821-8.09.1894) – немецкого физика, физиолога и психолога, который ввел в 1881 году понятие свободной энергии – энергии, которую необходимо сообщить телу для приведения его в термодинамическое равновесие с окружающей средой

§ 1.4.4. Химический потенциал

Химический потенциал μ – это мольная свободная энергия вещества.

Это утверждение определяет его физический смысл:

$$G = \mu \nu \qquad [36]$$

Если число молей равно единице, то химический потенциал равен свободной энергии.

Переходя к смесям чистых веществ, например, смеси нескольких идеальных газов, которые не взаимодействуют между собой, можно записать выражение для химического потенциала одного из них как:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln p_i, \qquad [37]$$

где μ_i^0 – химический потенциал чистого i-го компонента, а p_i – его парциальное давление[15].

Аналогичным образом можно записать для идеальных растворов зависимость химического потенциала от концентрации:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln c_i, \qquad [38]$$

где c_i – концентрация i-го компонента.

Для смесей, в которых происходит взаимодействие компонентов, в уравнении [38] концентрацию необходимо заменить активностью, или активной концентрацией компонента, которая определяется как

$$a_i = \gamma_i c_i, \qquad [39]$$

где γ_i – коэффициент активности i-го компонента.

Активность компонента в жидкой смеси можно найти как отношение парциального давления газа над этой жидкостью к давлению насыщенного пара чистого компонента при той же температуре:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}. \qquad [40]$$

§ 1.4.5. Химическое равновесие

Необходимым признаком химического (термодинамического) равновесия системы является неизменность её состояния во времени при заданных внешних условиях.

Химическое равновесие носит динамический характер: какое количество исходных веществ вступает в реакцию, такое же образуется в результате обратной реакции. Достаточным доказательством существования химического равновесия является достижение его с обеих сторон, т.е. в результате протекания как прямого, так и обратного процессов. Химические равновесия чаще всего изучаются при постоянных давлении и температуре. Система стремится к минимуму свободной энергии Гиббса, который наблюдается в состоянии равновесия.

[15] Парциальное давление – такое давление, которое производил бы каждый из компонентов газовой смеси, если бы он был один и занимал тот же объем, что и смесь газов при той же температуре.

Чтобы получить критерий химического равновесия, запишем закон Гесса в применении к свободной энергии Гиббса:

$$\Delta_r G = \sum \nu_i G_i - \sum \nu_j G_j \,, \qquad [41]$$

где ν_i, ν_j – стехиометрические коэффициенты для продуктов реакции и исходных веществ соответственно, а G_i и G_j – мольная свободная энергия i-го продукта реакции и j-го исходного вещества.

Заменив мольное значение свободной энергии химическим потенциалом (правомерность этой операции следует из его физического смысла), получим:

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i - \sum \nu_j \mu_j \,. \qquad [42]$$

Подставив вместо химического потенциала в [42] его значение из выражения [37], получим:

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \left(\mu_i^0 + RT \ln p_i\right) - \sum \nu_j \left(\mu_j^0 + RT \ln p_j\right), \qquad [43]$$

где μ_i^0, μ_j^0 – стандартное значение химического потенциала компонента. Раскрыв скобки и перегруппировав члены, получим:

$$\Delta_r G = \left(\sum \nu_i \mu_i^o - \sum \nu_j \mu_j^o\right) - \left(\sum \nu_i RT \ln p_i - \sum \nu_j RT \ln p_j\right). \qquad [44]$$

Разность сумм стандартных химических потенциалов равна стандартному изменению свободной энергии протекающего процесса. Вспомнив свойства логарифмов[16], преобразуем вторую разность этого уравнения. В результате получим следующее выражение уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{\prod p_i^{\nu_i}}{\prod p_j^{\nu_j}}. \qquad [45]$$

При достижении равновесия в системе изменение свободной энергии Гиббса химической реакции равно нулю, и уравнение [45] в этом случае принимает вид:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln \frac{\prod p_i^{\nu_i}}{\prod p_j^{\nu_j}}. \qquad [46]$$

Стандартное изменение свободной энергии химической реакции равно постоянной величине. Это возможно только в случае, если отношение произведения парциальных давлений продуктов реакции к произведению парциальных давлений исходных веществ в соответствующих степенях – также величина постоянная. Называется она **константой равновесия**:

---

[16] а) сумма логарифмов чисел равна логарифму произведения этих чисел:

$$\ln a + \ln b + \ln c + \ldots = \ln a \cdot b \cdot c \ldots \text{ или в общем виде: } \sum \ln n_i = \ln \prod n_i \,;$$

б) разность логарифмов чисел равна логарифму отношения этих чисел:

$$\ln a - \ln b = \ln \frac{a}{b}$$

в) произведение числа а на логарифм числа b равно логарифму числа b в степени a:

$$a \cdot \ln b = \ln b^a$$

$$K_p = \frac{\prod p_i^{\nu_i}}{\prod p_j^{\nu_j}}. \qquad [47]$$

Индекс – буква *p* в константе равновесия – означает, что константа равновесия записана через парциальные давления. Отметим, что в уравнении изотермы химической реакции значения *p* не являются равновесными, тогда как в выражение для константы равновесия входят равновесные значения *p*.

Если реакция протекает в гомогенной системе и без участия газов (в растворе), то константа равновесия записывается через концентрации реагирующих веществ:

$$K_c = \frac{\prod c_i^{\nu_i}}{\prod c_j^{\nu_j}}, \qquad [48]$$

где c_i и c_j – концентрации *i*-го продукта реакции и *j*-го исходного вещества, соответственно.

Рассмотрим несколько примеров записи констант равновесия для конкретных реакций.

1. Для реакции, протекающей в газовой фазе:

$$a\mathrm{A}_{\text{г}} + b\mathrm{B}_{\text{г}} = c\mathrm{C}_{\text{г}} + d\mathrm{D}_{\text{г}}$$

константа равновесия будет определяться следующим выражением:

$$K_p = \frac{p_{\mathrm{C}}^c \cdot p_{\mathrm{D}}^d}{p_{\mathrm{A}}^a \cdot p_{\mathrm{B}}^b}.$$

2. Для гетерогенной реакции, в которой участвуют вещества в разных агрегатных состояниях, например:

$$2\mathrm{Cu(NO_3)_{2,к}} = 2\mathrm{CuO_к} + 4\mathrm{NO_{2,г}} + \mathrm{O_{2,г}}$$

константа равновесия в строгом виде должна быть записана так:

$$K_p = \frac{a_{\mathrm{CuO}} \cdot p_{\mathrm{NO_2}}^4 \cdot p_{\mathrm{O_2}}}{a_{\mathrm{Cu(NO_3)_2}}^2},$$

где $a_{\mathrm{Cu(NO_3)_2}}$ и a_{CuO} – активности соответствующих соединений, которые равны единице, так как эти соединения в данном случае не растворяются друг в друге и не реагируют между собой, а образуют механическую смесь.

В этом случае константа равновесия для реакции термического разложения нитрата меди примет следующий вид:

$$K_p = p_{\mathrm{NO_2}}^4 \cdot p_{\mathrm{O_2}}.$$

3. Для гомогенных реакций, протекающих без участия газообразных веществ, например:

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = c\mathrm{C} + d\mathrm{D},$$

константа равновесия запишется:

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

Условная запись [X] означает, что *равновесная концентрация* вещества X выражена в единицах моль/л.

В общем случае константа равновесия K_c должна быть выражена через *активности* (см.[39]) реагирующих веществ. Для *идеальных* растворов коэффициенты активности равны единице, и активности будут равны молярным концентрациям.

Уравнения [47] и [48] представляют собой одну из форм выражения **закона действующих масс**.

Подставив уравнения [47] и [48] в [46], получим:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT\ln K_p \qquad [49]$$

и

$$\Delta_r G_T^0 = -RT\ln K_c \qquad [50]$$

В связи с тем, что константа равновесия стоит под знаком логарифма, встает вопрос о ее размерности. В выражениях для K_p и K_c , приведенных выше, размерности их определяется соотношением сумм $(a+b)$ и $(c+d)$. В случае равенства этих сумм константы не имеют размерности. Но это частный случай. В общем случае суммы не равны между собой и, следовательно, константы имеют размерность, а их численные значения будут изменяться с изменением выбора единиц измерения давления и концентрации. Логарифмировать величины, имеющие размерность, нельзя. Логарифмируемая величина должна быть безразмерной. Для получения безразмерных констант их вычисляют не в абсолютных единицах, а в относительных[17]. В этом случае величина константы равновесия не будет зависеть от выбора единиц измерения. Поэтому авторы придерживаются точки зрения, что константа равновесия является величиной *безразмерной*. Но на этот вопрос существует и другая точка зрения.

Факторы, влияющие на константу равновесия.

1. Основным фактором, влияющим на константу равновесия, является *природа реагирующих веществ.* Под природой реагирующих веществ прежде всего понимают прочность химических связей в соединениях, так как в результате реакции происходит разрыв одних и образование других связей, что и определяет изменения энтальпии и энтропии данной реакции.

2. Другим фактором, определяющим значение константы равновесия, служит *температура*. Константа экзотермической реакции уменьшается с возрастанием температуры, константа эндотермической реакции увеличивается.

[17] Эти единицы – доли атмосферы или доли концентрации, что достигается делением парциального давления компонента на 1 атм или концентрации компонента на 1 моль/л.

Для получения зависимости константы равновесия от температуры объединим уравнения [32] и [49] для выражения изменения свободной энергии Гиббса в реакциях:

$$-RT\ln K_p = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0 . \qquad [51]$$

Разделив обе части уравнения [51] на *RT,* получим:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R} . \qquad [52]$$

В предположении, что $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ не зависят от температуры, а это допущение справедливо для относительно узкого интервала температур (100 – 200°), уравнение [52] легко привести к уравнению прямой. Если принять за ***y*** логарифм константы равновесия, а за ***x*** – обратную температуру, уравнение [53] принимает вид:

$$y = ax + b,$$

где

$$a = -\Delta_r H_T^0 / R,$$

а

$$b = \Delta_r S_T^0 / R.$$

Из аналитической геометрии следует, что *a* – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс: $a = \mathrm{tg}\alpha$, а *b* соответствует отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат (см. рис.2) , отсюда:

$$\Delta_r H_T^0 = -R \cdot tg\alpha \qquad [53]$$

и

$$\Delta_r S_T^0 = b \cdot R \qquad [54]$$

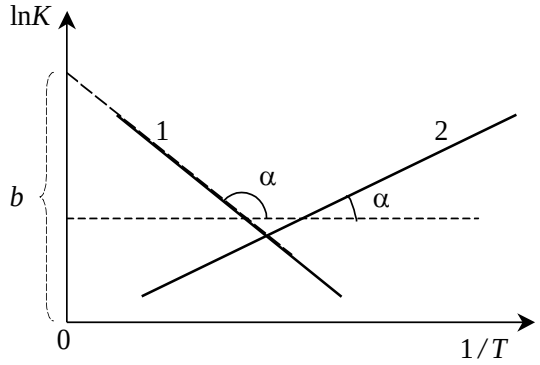


Рис. 2. *Температурная зависимость константы равновесия*

Прямая «1» на рис.2 отражает зависимость константы равновесия от температуры для эндотермической реакции, а прямая «2» – для экзотермической реакции.

Таким образом, чтобы найти изменения энтальпии и энтропии реакции опытным путем, необходимо определить константы равновесия при различных температурах и построить соответствующий график. Для определения величины изменения

энтальпии не имеет значения, в каких величинах выражаются парциальные давления, так как тангенс угла наклона прямой меняться не будет. Выбор единиц измерения повлияет лишь на параллельное смещение прямой. Он повлияет на величину «отсекаемого» отрезка на оси ординат, и основная ошибка будет в определении изменения энтропии. Чтобы избежать этой ошибки, для констант равновесия надо использовать безразмерные величины.

Смещение равновесия.

Константа равновесия не зависит от парциальных давлений и концентраций реагирующих веществ. Их изменение влияет только на смещение *положения* равновесия и степень превращения веществ.

Степень превращения вещества – отношение количества вещества в равновесной смеси к исходному количеству этого вещества.

Если константа равновесия много больше единицы, то из уравнений [47] и [48] следует, что равновесие смещено в сторону прямой реакции, т.е. в сторону образования продуктов реакции. В этом случае говорят, что равновесие смещено *вправо*. Если константа равновесия много меньше единицы, то равновесие смещено в сторону исходных веществ, т.е. *влево*.

Так как для любой реакции имеется определенное значение константы равновесия при данной температуры, то говорить о необратимых реакциях некорректно. Речь может идти лишь о *практической* необратимости.

Признаки практической необратимости реакций:

1) выделение газообразного вещества:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow;$$

2) выпадение осадка:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl;$$

3) образование плохо диссоциирующего вещества – неэлектролита или слабого электролита (в данном случае воды):

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O;$$

4) выделение большого количества энергии:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + Q$$

(последняя реакция протекает со взрывом).

Общим принципом смещения положения равновесия в системе является **принцип Ле Шателье:**

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону той реакции, которая компенсирует это воздействие.

Какие факторы могут смещать равновесие?

а) При повышении *концентрации* одного из веществ равновесие смеща-

ется в сторону той реакции, которая уменьшает концентрацию этого вещества;

б) При увеличении *давления* равновесие в системе сместится в сторону той реакции, в результате которой уменьшается объем системы (для реакций, протекающих с участием газообразных веществ – в сторону той реакции, которая ведет к образованию меньших количеств газообразных веществ);

в) Повышение *температуры* вызывает смещение равновесия в сторону эндотермической реакции.

Классическим примером, иллюстрирующим принцип ле Шателье, является реакция синтеза аммиака:

$$N_2 + 3H_2 \overset{T,\,p,\ \text{кат.}}{\rightleftharpoons} 2NH_3 + Q.$$

В реакцию вступают 4 моля газообразных веществ, а образуются 2 моля, т.е. реакция сопровождается уменьшением количеств газообразных веществ (или уменьшением объема, при условии постоянного давления). Следовательно, процесс получения аммиака надо проводить при высоком давлении.

Реакция является экзотермической – протекает с выделением тепла, поэтому этот процесс надо проводить при *возможно* более низкой температуре. Однако при низких температурах реакционные способности водорода и азота очень низки. Поэтому процесс проводят при некоторой *оптимальной* температуре и обязательно в присутствии катализатора. Катализатор *не влияет* на смещение положения равновесия, так как увеличивает скорости как прямой, так и обратной реакций. Он сокращает *время достижения равновесия.*

При условиях, используемых на практике: давление $p \approx 30$ МПа, температура $t \approx 500°C$, катализатор – восстановленное железо, активированное оксидами K_2O, Al_2O_3, CaO, – равновесная концентрация аммиака в газовой смеси составляет $\sim 30\,\%$.

Обратите внимание, что увеличение общего давления привело к *смещению положения равновесия*, но при этом никак *не повлияло на константу равновесия*, которая при этом осталась неизменной. Изменилась лишь степень превращения веществ.

Проиллюстрируем связь между этими величинами на примере реакции диссоциации молекул галогенов на атомы:

$$Г_{2,\,г} \rightleftharpoons 2Г_г.$$

Пусть начальное количество $Г_2$ равно N_0 молекул, а степень превращения η, тогда равновесное количество молекул галогена будет равно $N_0(1-\eta)$, а количество образовавшихся атомов – $2\eta N_0$. Общее число частиц в равновесном состоянии составит $N_0 1+\eta)$. Мольная доля молекул галогена ($Г_2$) будет равна $\frac{1-\eta}{1+\eta}$, а атомов галогена (Г) – $\frac{2\eta}{1+\eta}$. Из закона Дальтона следует, что общее давление газовой смеси

равно сумме парциальных давлений газов, составляющих эту смесь. Зная общее давление газовой смеси и мольную долю каждого компонента, можно рассчитать парциальные давления газов, составляющих смесь:

$$p_{Г_2} = p_{общ} \frac{1-\eta}{1+\eta}$$

и

$$p_{Г} = p_{общ} \frac{2\eta}{1+\eta}.$$

Подставив полученные значения парциальных давлений в выражение для константы равновесия, получим:

$$K_p = \frac{p_Г^2}{p_{Г_2}} = \frac{4\eta^2(1+\eta)\cdot p_{общ}^2}{(1+\eta)^2\cdot(1-\eta)\cdot p_{общ}} = \frac{4\eta^2}{1-\eta^2}\cdot p_{общ} \qquad [55]$$

Поскольку константа равновесия при постоянной температуре – величина постоянная, изменение общего давления будет приводить к изменению степени превращения. Для рассматриваемого случая это означает, что увеличение общего давления приведет к уменьшению степени диссоциации галогенов. Аналогичный вывод можно сделать, применив к данной системе принцип Ле Шателье.

Используя такой подход, можно получить аналогичную зависимость K_c от общего объема:

$$K_c = \frac{4\cdot\eta^2}{(1-\eta^2)\cdot V_{общ}}. \qquad [56]$$

Выражения [55] и [56] справедливы только для случая диссоциации гомоядерных двухатомных молекул. Для диссоциации гетероядерных молекул, например, HI:

$$2HI_г \rightleftharpoons H_{2,г} + I_{2,г}$$

зависимости K_p от общего давления и K_c от общего объема выглядят так:

$$K_p = \frac{\eta^2}{1-\eta^2} p_{общ.}; \qquad [57]$$

и

$$K_c = \frac{\eta^2}{(1-\eta^2)\cdot V_{общ}}. \qquad [58]$$

Иными словами, для каждой равновесной системы существует своё выражение, связывающее константу равновесия и общее давление (или общий объем).

§ 1.4.6. Направление протекания реакций

Рассмотрим возможность самопроизвольного протекания химической реакции в зависимости от знака энтальпийного и энтропийного членов в выражении изменения свободной энергии. Если изменение свободной энергии ΔG меньше нуля, то реакция протекает самопроизвольно. Если $\Delta G = 0$, начальные и конечные состояния могут существовать в равновесии. Если же изменение свободной энергии больше нуля, самопроизвольно протекает

обратная реакция. А так как, согласно уравнению [32], изменение свободной энергии выражается через изменения энтальпии и энтропии (в предположении, что они не зависят от температуры), то их знаки будут определять знак ΔG. В ниже рассмотренных примерах принимается, что парциальные давления всех газообразных участников реакций равны по одной атмосфере, т. е. $\Delta G_{\text{г}} = \Delta G^{\text{o}}_{\text{г}}$. В этом случае можно использовать в расчётах стандартные изменения энтальпии и энтропии. Возможны четыре случая.

Первый: когда *изменение энтальпии* ΔH отрицательно, а *изменение энтропии* ΔS положительно, то изменение свободной энергии ΔG отрицательно. Такие реакции самопроизвольно протекают в прямом направлении. Примером может служить реакция горения черного пороха, которая протекает по следующему суммарному уравнению:

$$2KNO_3 + 3C + S = N_2 + 3CO_2 + K_2S.$$

Таблица 2

Энтальпии образования и энтропии участников реакции.

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль · К)
KNO_3	– 492,17	132,93
$C_{\text{графит}}$	0	5,74
S	0	31,88
N_2	0	191,5
CO_2	– 393,51	213,6
K_2S	– 387,3	113,0

Для этой реакции:

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298,N_2} + 3\,\Delta_f H^0_{298,CO_2} + \Delta_f H^0_{298,K_2S} -$$

$$-2\,\Delta_f H^0_{298,KNO_3} - 3\,\Delta_f H^0_{298,C} - \Delta_f H^0_{298,S} =$$

$$= 0 + 3\cdot(-393{,}51) + (-387{,}3) - 2\cdot(-492{,}71) - 0 - 0 = -582{,}41 \text{ кДж},$$

а

$$\Delta_r S = S^0_{298,N_2} + 3S^0_{298,CO_2} + S^0_{298,K_2S} - 2S^0_{298,KNO_3} - 3S^0_{298,C} - S^0_{298,S} =$$

$$= 191{,}5 + 3\cdot 213{,}6 + 113 - 2\cdot 132{,}93 - 3\cdot 5{,}74 - 31{,}88 = 630{,}34 \text{ Дж/К}.$$

Следовательно,

$$\Delta_r G^0_{298} = -582{,}41 - 298\cdot 630{,}34\cdot 10^{-3} = -770{,}25 \text{ кДж} < 0,$$

и реакция протекает самопроизвольно.

Второй: когда *изменение энтальпии* положительно, а *изменение энтропии* отрицательно. Эти реакции в прямом направлении самопроизвольно не идут, самопроизвольно протекает обратная реакция. В качестве примера

приведем реакцию термического разложения хлористого водорода на простые вещества:

$$2HCl_г = H_{2,г} + Cl_{2,г}.$$

Изменение энтальпии этой реакции равно $-2\Delta_f H^0_{298,\,HCl}$ и составляет $-2\cdot(-92{,}3) = 184{,}6$ кДж. Изменение энтропии равно:

$$\Delta_r S^0_{298} = S^0_{298,H_2} + S^0_{298,Cl_2} - 2S^0_{298,HCl} = 130{,}6 + 223 - 2 \cdot 186{,}7 = -19{,}8 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta_r G^0_{298} = 184{,}6 - 298 \times (-19{,}8) \times 10^{-3} = 190{,}5 \text{ кДж} > 0.$$

Третий: когда как *изменение энтальпии*, так и *энтропии* отрицательны. В этом случае направление самопроизвольного процесса определяется температурой. При низкой температуре самопроизвольно идет прямая реакция, так как по абсолютной величине изменение энтальпии больше произведения температуры на изменение энтропии в этих условиях. Например, в реакции образования хлорида аммония из газообразных хлористого водорода и аммиака:

$$NH_{3,г} + HCl_г \rightleftarrows NH_4Cl_к$$

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298,\,NH_4Cl} - \Delta_f H^0_{298,\,HCl} - \Delta_f H^0_{298,\,NH_3} =$$

$$= -315{,}4 - (-92{,}3) - (-46{,}2) = -176{,}9 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S = S_{298,\,NH_4Cl} - S_{298,\,NH_3} - S_{298,\,HCl} = 94{,}6 - 192{,}5 - 186{,}7 = -284{,}6 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r G^0_{298} = -176{,}9 - 298 \times (-284{,}6) \times 10^{-3} = -92{,}1 \text{ кДж} < 0;$$

$$\Delta_r G^0_{1000} = -176{,}9 - 1000 \times (-284{,}6) \times 10^{-3} = 107{,}7 \text{ кДж} > 0.$$

Т. к. при равновесии изменение свободной энергии равно нулю ($\Delta G = 0$), то температура, при которой система находится в равновесии, равна

$$T = \frac{\Delta_r H^0_T}{\Delta_r S^0_T} \qquad [59]$$

и

$$T = \frac{176{,}9}{284{,}6 \times 10^{-3}} = 621{,}6 \text{ К}.$$

Четвертый: когда *изменение энтальпии* и *энтропии* положительные. Направление реакции также зависит от температуры: при низкой температуре самопроизвольно будет протекать обратная реакции, а при высокой – прямая. Это характерно для реакций диссоциации:

$$N_2O_4 = 2NO_2.$$

Для данной реакции $\Delta_r H^0_{298} = 57{,}3$ кДж; $\Delta_r S^0_{298} = 176{,}6$ Дж/К и $\Delta_r G^0_{298} = 4{,}7$ кДж.

Температура, при которой устанавливается состояние равновесия: $T = 324{,}5$ К. Ниже этой температуры самопроизвольно протекает реакция димеризации, а выше – реакция диссоциации.

После изучения § 1.4 Вы должны:

- знать формулировки и физический смысл законов термодинамики;
- знать обозначения и физический смысл таких функций состояния, как энтропия, свободная энергия Гиббса;
- использовать закон Гесса для расчета функций состояния;
- понимать, что направление и глубина протекания химических процессов зависят от природы и состояния их участников и от условий (в частности, температуры, давления, концентраций веществ);
- уметь записывать выражение для константы равновесия (закон действующих масс) любой химической реакции;
- использовать принцип ле Шателье, чтобы определять направление смещения химического равновесия;
- предсказывать направление протекания процесса на основании расчета изменения свободной энергии Гиббса.

Задачи с разбором

1. *Предскажите знак изменения энтропии в реакциях:*

а) $CaO_{тв} + CO_{2\,г} = CaCO_{3\,тв}$

б) $2H_2O_г = 2H_{2\,г} + O_{2\,г}$

Энтропию можно наглядно представить как меру хаоса в системе.

Рассмотрим реакцию а). Согласно [24]:

$$\Delta S = R\ln\frac{V_2}{V_1}.$$

Молярный объем газа больше молярного объема твердого вещества, следовательно:

$$V_1 > V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} < 1 \Rightarrow \ln\frac{V_2}{V_1} < 0 \Rightarrow \Delta_r S^0_{298} < 0.$$

Ответ: $\Delta_r S^0_{298} < 0$.

Рассмотрим реакцию б). В левой части уравнения – 2 моля газообразных веществ, а в правой – 3 моля. Следовательно:

$$V_1 < V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} > 1 \Rightarrow \ln\frac{V_2}{V_1} > 0 \Rightarrow \Delta_r S^0_{298} > 0.$$

Ответ: $\Delta_r S^0_{298} > 0$.

2. *Протекает ли самопроизвольно при стандартных условиях процесс*

$$3Cl_{2\,г} + O_{3\,г} = 3Cl_2O_г?$$

Для ответа воспользуйтесь справочными данными:

	Cl_2O	Cl_2	O_3
$\Delta_f H^0_{298}$, *кДж/моль*	*76,1*	*0*	*142,5*
S^0_{298}, *Дж/К·моль*	*266,3*	*222,8*	*238,7*

Вычислим $\Delta_r H^0_{298}$ данной реакции по закону Гесса, вычтя из $\Delta_f H^0_{298}$ продуктов $\Delta_f H^0_{298}$ реагентов, умноженные на соответствующие коэффициенты:

$$\Delta_r H^0_{298} = 3\,\Delta_f H^0_{298}\,(Cl_2O) - 3\,\Delta_f H^0_{298}\,(Cl_2) - \Delta_f H^0_{298}\,(O_3) =$$
$$= 3\cdot 76{,}1 - 3\cdot 0 - 142{,}5 = 85{,}8 \text{ кДж/моль.}$$

Таким же образом вычислим $\Delta_r S^0_{298}$:

$$\Delta_r S^0_{298} = 3\,S^0_{298}\,(Cl_2O) - 3\,S^0_{298}\,(Cl_2) - S^0_{298}\,(O_3) =$$
$$= 3\cdot 266{,}3 - 3\cdot 222{,}8 - 238{,}7 = -108{,}2 \text{ Дж/моль·К.}$$

Можно заметить, что поскольку реакция невыгодна как с энергетической ($\Delta_r H^0_{298} > 0$), так и с энтропийной точки зрения ($\Delta_r S^0_{298} < 0$), то она не будет протекать ни при каких температурах. Однако в качестве доказательства можно вычислить $\Delta_r G^0_{298}$:

$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T\cdot\Delta_r S^0_{298} =$$
$$= 85{,}8\cdot 1000 \text{ Дж/моль} - 298\cdot(-108{,}2) \text{ Дж/моль} = 118043{,}6 \text{ Дж/моль.}$$

$\Delta_r G^0_{298} > 0$, следовательно, реакция не идет самопроизвольно.

Ответ: Реакция не идет самопроизвольно.

8. *Запишите выражение для константы равновесия реакции*

$$C + 2Br_2 \rightleftharpoons CBr_4.$$

В числителе выражения для константы равновесия стоят молярные концентрации[18] продуктов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, а в знаменателе – концентрации реагентов.

[18] Строго говоря, мы должны использовать в выражении для константы равновесия не концентрации веществ, а их активности:

$$K = \frac{a(CBr_4)}{a(C)\cdot a(Br_2)^2}.$$

Поскольку активность твердой фазы равна 1, то выражение преобразуется в:

$$K = \frac{a(CBr_4)}{a(Br_2)^2}.$$

$$K = \frac{[CBr_4]}{[C][Br_2]^2}.$$

Однако концентрация углерода – постоянная величина, т.к. это твердое вещество. Концентрации твердых веществ не записываются в выражение для константы равновесия. Следовательно, итоговое выражение:

$$K = \frac{[CBr_4]}{[Br_2]^2}.$$

9. *Как повлияет повышение давления на равновесие в системе*

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO?$$

Запишем константу равновесия, помня, что концентрация[19] углерода (твердого вещества) постоянна:

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}.$$

Концентрация каждого газообразного вещества пропорциональна давлению. Значит, чтобы при увеличении давления константа сохранила постоянное значение, концентрации продуктов должны уменьшиться, а концентрации реагентов – возрасти. То есть равновесие должно сместиться влево (в сторону обратной реакции).

Для ответа можно также воспользоваться принципом Ле Шателье: при воздействии на находящуюся в равновесии систему какого-либо фактора, влияющего на равновесие, равновесие сдвигается в ту сторону, где эффект воздействия уменьшится. Повышение давления будет смещать равновесие в ту сторону, где меньше объем веществ (меньше количество газов).

Ответ: повышение давления сместит равновесие влево.

10. *Как сместится равновесие жидкая вода – лед при увеличении давления? Как изменится при этом температура замерзания воды?*

Вода при замерзании расширяется, и лед имеет меньшую плотность, чем вода. По принципу Ле Шателье при повышении давления равновесие смещается в сторону уменьшения объема, т.е. в нашем случае в сторону жидкой воды. Поэтому при 0^oC вода не будет замерзать. Чтобы добиться замерзания воды при повышенном давлении, температуру нужно понизить.

[19] Или, более точно: помня, что активность твердой фазы равна 1:

$$K = \frac{p(CO)^2}{p(CO_2)\cdot 1} = \frac{p(CO)^2}{p(CO_2)}.$$

11*. *Смешали угарный газ CO и хлор. В системе*

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$$

установилось равновесие при концентрациях [CO] = 0,3 моль/л, [Cl_2] = 0,3 моль/л, [$COCl_2$] = 0,5 моль/л. Найдите константу равновесия и начальные концентрации веществ.

Запишем выражение для константы равновесия и подставим значения равновесных концентраций:

$$K = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]} = \frac{0{,}5}{0{,}3 \cdot 0{,}3} = 5{,}56.$$

В начальный момент продукт реакции отсутствовал. По уравнению реакции, если в системе образовалось 0,5 моль $COCl_2$, должно было прореагировать по 0,5 моль CO и Cl_2. Значит, начальные концентрации CO и хлора:

C(CO) = [CO] + 0,5 = 0,3 + 0,5 = 0,8 моль/л.
C(Cl_2) = [Cl_2] + 0,5 = 0,3 + 0,5 = 0,8 моль/л.

Ответ: K = 5,56; C(CO) = C(Cl_2) = 0,8 моль/л.

12*. *Смешали по три моля веществ A, B, C. После установления равновесия 2A* $\rightleftharpoons$ *B + C в системе обнаружили 4 моля вещества C. Рассчитайте константу равновесия.*

Составим таблицу:

	A	B	C
было	3 моля	3 моля	3 моля
прореагировало	x молей		
образовалось		0,5x молей	0,5x молей
стало	3–x	3+0,5x	3+0,5x = 4

Решим уравнение 3+0,5x = 4, получим x = 2.
Тогда:

	A	B	C
стало	3–2 = 1	3+0,5x = 4	4

Подставим эти значения в выражение для константы равновесия:

$$K = \frac{[B][C]}{[A]^2} = \frac{4 \cdot 4}{1^2} = 16.$$

Ответ: 16.

13*. *Имеется смесь оксида углерода (II) и хлора, которая легче кислорода. После пропускания смеси над нагретым катализатором образовался фосген с выходом 60%, в результате чего смесь стала тяжелее кислорода. Определите области возможных объемных концентраций хлора в исходной и конечной смесях.*

Пусть в смеси было x молей CO и y молей хлора. Тогда, с учетом молекулярных масс этих веществ, неравенство для плотности по кислороду запишется так:

$$\frac{28x+71y}{x+y}<32\cdot$$

Решив его, получим:

$$9{,}75y < x. \qquad (1)$$

Следовательно, CO в избытке, и расчет следует вести по хлору (должно прореагировать y молей хлора).

В системе идет реакция

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2.$$

Т.к. фосген образовался не со 100%-ным выходом, а с 60%-ным, то прореагировало не y молей, а $0{,}6y$ моль.

	CO	Cl_2	$COCl_2$
было	x	y	
прореагировало	$0{,}6y$	$0{,}6y$	
образовалось			$0{,}6y$
стало	$x–0{,}6y$	$0{,}4y$	$0{,}6y$

Всего в системе $x–0{,}6y+0{,}4y+0{,}6y = x+0{,}4y$ моль веществ. Теперь неравенство для плотности по кислороду запишется так:

$$\frac{99\cdot 0{,}6y+28(x-0{,}6y)+71\cdot 0{,}4y}{x+0{,}4y}>32\cdot$$

Решая неравенство, получим:

$$14{,}55y > x. \qquad (2)$$

Перепишем оба неравенства (1) и (2), учтя, что $x+y = 1$, и $x = 1–y$:

$0{,}064 < y < 0{,}093$ - область исходных концентраций хлора.

Конечная концентрация хлора составляет $0{,}4y$, т.е.:

$0{,}026 < 0{,}4y < 0{,}037$ - область конечных концентраций хлора.

Ответ: исходная концентрация $0{,}064 < \chi < 0{,}093$, конечная концентрация $0{,}026 < \chi < 0{,}037$.

14*. *Вычислите константу равновесия*

$$PCl_5(г.) \rightleftharpoons PCl_3(г.) + Cl_2(г.)$$

при стандартных условиях и 298 К, воспользовавшись справочными данными:

	Cl_2	PCl_3	PCl_5
$\Delta_f H^0_{298}$, *кДж/моль*		-279	-592
S^0_{298}, *Дж/К·моль*	223	312	324

Запишем связь константы равновесия и $\Delta_r G^0_{298}$:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0_{298}}{RT}}.$$

Сначала необходимо вычислить $\Delta_r G^0_{298}$.

$$\Delta_r H^0_{298} = \Delta_f H^0_{298}(PCl_3) + \Delta_f H^0_{298}(Cl_2) - \Delta_f H^0_{298}(PCl_5) =$$
$$= -279 + 0 - (-592) = 313 \text{ кДж/моль.}$$
$$\Delta_r S^0_{298} = S^0_{298}(PCl_3) + S^0_{298}(Cl_2) - S^0_{298}(PCl_5) =$$
$$= 312 + 223 - 324 = 211 \text{ Дж/моль·К.}$$
$$\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T \cdot \Delta_r S^0_{298} =$$
$$= 313 \cdot 1000 \text{ Дж/моль} - 298 \cdot 211 \text{ Дж/моль} = 250122 \text{ Дж/моль.}$$

Подставим вычисленное значение в выражение для константы равновесия:

$$K = e^{-\frac{250122}{8{,}31 \cdot 298}} = e^{-101} = 1{,}37 \cdot 10^{-44}$$

Видно, что равновесие настолько сильно смещено в сторону реагентов, что реакцию можно считать практически не протекающей. Об этом нам говорит и положительное значение $\Delta_r G^0_{298}$. Но в равновесной системе трихлорид фосфора и хлор в малых концентрациях все же будут присутствовать.

Задачи для самостоятельного решения

1. Предскажите знак изменения энтропии в реакциях:

а) $CaO_{тв} + H_2O_ж = Ca^{2+}_{р\text{-}р} + 2OH^-_{р\text{-}р}$

б) $NH_{3\,г} + HCl_г = NH_4Cl_{тв}$

в) $CaO_{тв} + H_2O_г = Ca(OH)_{2\,тв}$

г) $N_2O_{4\,г} = 2NO_{2\,г}$

2. Протекает ли самопроизвольно в стандартных условиях процесс

$$C_{гр} + CO_{2\,г} = 2CO_г,$$

если для этого процесса $\Delta_r H^0_{298}$ = +174 кДж, $\Delta_r S^0_{298}$ = +176 Дж/К? В каком температурном интервале возможен этот процесс?

3. Запишите выражение для константы равновесия реакции:

а) $CO_{2\,г} \rightleftarrows C_{сажа} + O_{2\,г}$;

б) $3O_{2\,г} \rightleftarrows 2O_{3\,г}$;

в) $LiH_{тв} \rightleftarrows Li_{тв} + H_{2\,г}$;

г) $CaO_{тв} + CO_{2\,г} \rightleftarrows CaCO_{3\,тв}$.

4. Равновесие какой реакции можно сместить в сторону прямой реакции увеличением концентрации иода?

а) $H_{2\,г} + I_{2\,г} \rightleftarrows 2\,HI_г$

б) $H_{2\,г} + I_{2\,тв} \rightleftarrows 2\,HI_г$

в) $Cl_{2\,г} + 2KI_{тв} \rightleftarrows I_{2\,г} + 2KCl_{тв}$

г) $Cl_{2\,г} + 2KI_{р\text{-}р} \rightleftarrows I_{2\,г} + 2KCl_{р\text{-}р}$

5. Равновесие какой реакции можно сместить в сторону обратной реакции увеличением концентрации фосфора?

а) $2P_г + 3PCl_{5\,г} \rightleftarrows 5PCl_{3\,г}$

б) $5PCl_{3\,г} \rightleftarrows 2P_г + 3PCl_{5\,г}$

в) $2P_{кр} + 3PCl_{5\,г} \rightleftarrows 5PCl_{3\,г}$

г) $5PCl_{3\,г} \rightleftarrows 2P_{кр} + 3PCl_{5\,г}$

6. Как повлияет уменьшение давления на равновесие реакции:

а) $2NH_{3\,г} \rightleftarrows N_{2\,г} + 3H_{2\,г}$;

б) $Fe_{тв} + CO_{2\,г} \rightleftarrows FeO_{тв} + CO_г$;

в) $3O_{2\,г} \rightleftarrows 2O_{3\,г}$;

г) $NO_г + SO_{3\,г} \rightleftarrows NO_{2\,г} + SO_{2\,г}$?

7. Как повлияет рост температуры на равновесие реакции:

а) $C_{гр} + O_{2\,г} \rightleftarrows CO_{2\,г} + 393{,}5$ кДж;

б) $C_2H_{2\,г} \rightleftarrows 2C_{сажа} + H_{2\,г} - 226{,}7$ кДж;

в) $3O_{2\,г} \rightleftarrows 2O_{3\,г} - 290$ кДж;

г) $PCl_{3\,г} + Cl_{2\,г} \rightleftarrows PCl_{5\,г} + 137$ кДж?

8. Перечислите все факторы, которые приводят к смещению влево равновесия реакции:

а) $2P_{кр.} + 3H_{2\,г} \rightleftarrows 2PH_{3\,г} - Q$;

б) $H_{2\,г} + Cl_{2\,г} \rightleftarrows 2HCl_г + Q$;

в) $2S_{ромб} + Cl_{2\,г} \rightleftarrows S_2Cl_{2\,ж} + Q$;

г) $6CO_{2\,г} + H_2O_ж \rightleftarrows C_6H_{12}O_{6\,тв} + 6O_{2\,г} - Q$.

9. Как сместится равновесие жидкая вода – пар при увеличении давления? Как изменится при этом температура кипения воды?

10. Вычислите константу равновесия реакции

$$2NO_{2\,г} \rightleftarrows 2NO_г + O_{2\,г},$$

если равновесные концентрации веществ составляют: $[NO_2] = 0{,}03$ моль/л, $[NO] = 0{,}09$ моль/л, $[O_2] = 0{,}20$ моль/л. Какими были начальные концентрации веществ, если в начальный момент в системе присутствовали только NO и O_2?

11. Вычислите константу равновесия реакции

$$N_{2\,г} + O_{2\,г} \rightleftarrows 2NO_г,$$

если равновесные концентрации веществ составляют: [NO] = 0,09 моль/л, [N_2] = 0,03 моль/л, [O_2] = 0,20 моль/л. Какими были начальные концентрации веществ, если в начальный момент в системе присутствовали только N_2 и O_2?

12. «Задача о pH»

1) Напишите выражение для константы равновесия реакции диссоциации воды

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-.$$

2) При 20°С эта константа равна $1{,}8\cdot10^{-16}$. Куда смещено равновесие при этой температуре – вправо или влево?

3) Найдите общую молярную концентрацию воды в воде.

4) Приняв, что равновесная концентрация воды примерно равна общей концентрации воды в воде, посчитайте, чему равно выражение $[H^+]\cdot[OH^-]$.

5) Чему равна равновесная концентрация ионов водорода в нейтральном растворе? В щелочном? В кислом? А ионов гидроксила?

13*. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе

$$2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$$

составляли: [NO] = 0,02 моль/л, [Cl_2] = 0,03 моль/л, [NOCl] = 0,01 моль/л. Каким будет направление процесса при быстром смешении реагентов в концентрациях, равных для всех веществ 0,01 моль/л при той же температуре?

14*. При температурах 800 и 600 К константы равновесия реакции

$$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$$

равны, соответственно, $1\cdot10^{52}$ и $5\cdot10^{69}$. Найдите $\Delta_r H$ этой реакции. Это экзо- или эндотермическая реакция?

15*. Вычислите константу равновесия

$$\text{а) } AsCl_{3\,г} + Cl_{2\,г} \rightleftharpoons AsCl_{5\,г};$$

$$\text{б) } PCl_{3\,г} + Cl_{2\,г} \rightleftharpoons PCl_{5\,г}$$

при стандартных условиях, если:

	$AsCl_3$	$AsCl_5$	Cl_2	PCl_3	PCl_5
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-299	-500		-279	-592
S^0_{298}, Дж/К·моль	340	327	223	312	324

16*. Вычислите константу равновесия термической диссоциации молекул а) брома, б) иода при 1000К, если степень термической диссоциации составляет для брома $2{,}3\cdot10^{-3}$, для иода $2{,}8\cdot10^{-2}$.

17*. Имеется смесь азота и водорода, которая на 5% легче гелия. После пропускания смеси над нагретым катализатором образовался аммиак, в результате чего смесь стала тяжелее гелия при тех же условиях. Рассчитайте область допустимых значений для выхода реакции.

18*. Смешали по три моля веществ A, B, C. После установления равновесия A + B = 2C в системе обнаружили 5 молей вещества C. Рассчитайте константу равновесия.

Глава 2
Основы химической кинетики

В предыдущем разделе были сформулированы критерии самопроизвольного протекания химических реакций. Но это не означает, что, если реакция с точки зрения термодинамики может идти самопроизвольно, то она мгновенно осуществится. Примером может служить существование человека в окружающей среде. Человеческие ткани в основном состоят из различных органических соединений. Процесс взаимодействия почти любого органического соединения с кислородом является самопроизвольным процессом с точки зрения термодинамики. Но человек на воздухе не сгорает, а существует достаточно долгое время, обеспечивая свое существование за счет реакций постепенного окисления органических соединений. В то же время процесс сгорания природного газа протекает достаточно быстро, а некоторые реакции сопровождаются взрывами, т. е. выделением большого количества энергии в доли секунды. Иными словами, существует какой-то другой барьер протекания химических реакций, помимо термодинамического.

Химическая кинетика – это наука, изучающая скорости и механизмы химических реакций.

Под **механизмом реакции** понимают последовательность протекания промежуточных стадий реакции, в результате которой происходит образование конечных веществ.

Все химические реакции имеют сложный механизм, элементарные реакции крайне редки. Уравнение реакции практически никогда не отражает её механизм, а скорость протекания реакции в этом случае определяется скоростью лимитирующей стадии.

Лимитирующая стадия – самая медленная стадия в механизме реакции, определяющая ее скорость.

Простая (элементарная) реакция – реакция, проходящая в одну стадию.

§ 2.1. Скорость химической реакции

Запишем уравнение элементарной химической реакции в общем виде:

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} = d\,\mathrm{D} + e\,\mathrm{E},$$

где A, B – исходные вещества, D, E – продукты реакции, строчными буквами (a, b, d, e) обозначены стехиометрические коэффициенты.

Напомним, что реакция, протекающая слева направо и отражающая процесс взаимодействия исходных веществ, называется **прямой** реакцией. Реакция, идущая в обратном направлении, называется **обратной**.

Построим график, на оси ординат которого отложим концентрацию одного (любого) из компонентов системы, а на оси абсцисс – время (рис. 3).

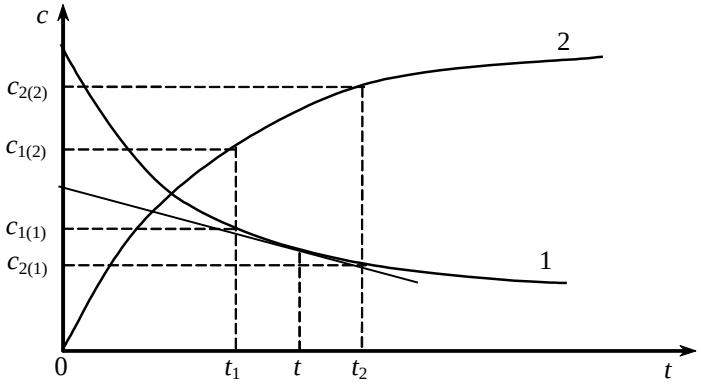


Рис. 3. *Зависимость концентраций одного из исходных веществ (1) и одного из продуктов реакции (2) от времени.*

По мере протекания химической реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а концентрации продуктов реакции увеличиваются. Выберем два момента времени t_1 и t_2. Им будут соответствовать концентрации c_1 и c_2.

Скорость химической реакции за данный интервал времени при постоянном объеме системы определяется как изменение концентрации любого из веществ в единицу времени. Математически можно выразить так:

$$V = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t} \qquad [60]$$

Если скорость реакции определять по одному из исходных веществ, то мы получим отрицательное значение, т.к. $c_{2(1)} < c_{1(1)}$. Но это не означает, что скорость реакции отрицательная величина, чего не может быть по физическому смыслу. Знак «минус» в выражении для скорости реакции показывает, что концентрация исходного вещества во времени уменьшается. В то же время скорость обратной реакции будет со знаком «плюс», т.е. концентрация продукта увеличивается.

Уравнение [60] определяет среднюю скорость реакции за выбранный *промежуток времени*. Если выбрать другой временной интервал, то ему будет соответствовать другая средняя скорость. Исследователя же интересует «истинная скорость» реакции в данный *момент* времени. К ее получению можно приблизиться, уменьшая временной интервал.

Истинная скорость реакции равна пределу отношения изменения концентрации к промежутку времени при $\Delta t \to 0$:

$$V = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = -\frac{dc}{dt} \qquad [61]$$

Этот предел равен производной, которую можно найти как *тангенс угла наклона* касательной в точке, соответствующей данному моменту времени. Поэтому истинную скорость называют еще и **мгновенной**.

Очевидно, что это определение не однозначно. Если определять скорость реакции по концентрациям различных веществ, мы получим разные результаты. Поэтому необходимо указывать, по какому из веществ была определена скорость реакции.

Изменения концентраций участников реакции пропорциональны друг другу, так как количества исходных веществ и продуктов связаны уравнением химической реакции. Для реакции

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} = c\,\mathrm{C} + e\,\mathrm{E}$$

выполняется следующее соотношение:

$$\frac{1}{a}\cdot\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b}\cdot\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\cdot\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{e}\cdot\frac{d[E]}{dt}.$$

Из этого соотношения следует, что скорость реакции может быть определена по изменению концентрации любого участника реакции. Если V – скорость реакции в целом, то соблюдается соотношение:

$$V = \frac{1}{a}V_{\mathrm{A}} = \frac{1}{b}V_{\mathrm{B}} = \frac{1}{c}V_{\mathrm{C}} = \frac{1}{d}V_{\mathrm{D}}, \qquad [62]$$

где V_{A}, V_{B}, V_{C}, V_{D} – скорости реакции по веществам A, B, C и D.

После изучения § 2.1 Вы должны…

- различать понятия «средняя скорость реакции» и «истинная скорость реакции»;
- уметь определять и сравнивать скорость реакции по концентрациям различных веществ.

Задачи с разбором

1. *Какие из этих величин являются скоростью?*

а) масса апельсинов, съеденных школьником за час

б) количество звезд, образовавшихся в галактике за миллион лет

в) количество метров, отделяющих комнату от столовой

г) объем воды, прошедший через сечение трубы за минуту

Скорость – это изменение некоторой величины во времени. Из перечисленных не является скоростью только величина, указанная в п. в).

2. *Определите среднюю скорость химической реакции между азотом и водородом, если через 30 секунд после начала реакции молярная концентрация аммиака была равна 0,25 моль/л, а через 95 секунд стала равна 0,64 моль/л.*

Найдем изменение концентраций:

$$\Delta C = 0{,}64\text{-}0{,}25 = 0{,}39 \text{ моль/л.}$$

Найдем изменение времени:

$$\Delta t = 95\text{-}30 = 65 \text{ с.}$$

Средняя скорость реакции

$$V = \Delta C/\Delta t = 0{,}39/65 = 0{,}006 \text{ моль/л·с.}$$

Ответ: 0,006 моль/л·с.

3. *Истинная скорость по аммиаку прямой реакции*

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

в некоторый момент времени составила 0,6 моль/л·с. Чему были равны в этот момент скорости реакции по водороду и, азоту?

Согласно уравнению реакции:

$$\frac{1}{3}\cdot\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{1}\cdot\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2}\cdot\frac{d[NH_3]}{dt}.$$

Скорость по аммиаку, согласно условию:

$$V(\mathrm{NH_3}) = \frac{d[NH_3]}{dt} = 0{,}6 \text{ моль/л·с.}$$

Тогда

$$V(\mathrm{H_2}) = \frac{d[H_2]}{dt} = \frac{3}{2}\cdot\frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{3}{2}\cdot 0{,}6 = 0{,}9 \text{ моль/л·с;}$$

$$V(\mathrm{N_2}) = \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{2}\cdot\frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{1}{2}\cdot 0{,}6 = 0{,}3 \text{ моль/л·с.}$$

Ответ: 0,9 моль/л·с по водороду; 0,3 моль/л·с по азоту.

Задачи для самостоятельного решения

1. Какие из величин являются скоростью?

а) число столбов между двумя железнодорожными станциями;

б) масса угля, отгруженного за смену;

в) количество знаков, печатаемых за 1 минуту;

г) время, за которое катер пройдет 200 м;

д) число оборотов секундной стрелки в минуту;

е) объем сточных вод, сливаемых в реку за сутки;

ж) масса алюминия, выделившаяся на катоде;

з) количество часов, за которое выделится на катоде 1 т алюминия.

2. Скорость химической реакции характеризует:

1) изменение количеств веществ за единицу времени в единице объема или единице площади;

2) время, за которое заканчивается химическая реакция;

3) число структурных единиц вещества, вступивших в химическую реакцию;

4) движение молекул или ионов реагирующих веществ относительно друг друга

3. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 4,5 г воды, в результате другой реакции при тех же условиях образовалось 5,1 г сероводорода. Какая из реакций идет с большей скоростью? Ответ мотивируйте.

4. В результате некоторой реакции в единице объема в единицу времени образовалось 10 г бромоводорода, а в результате другой реакции при тех же условиях образовалось 10 г иодоводорода. Какая из реакций идет с большей скоростью? Ответ мотивируйте.

5. Истинная скорость по аммиаку реакции

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$$

в некоторый момент времени составила 0,8 моль/л·с. Чему были равны в этот момент скорости реакции по кислороду, азоту, воде?

6. Истинная скорость по пропану реакции

$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$$

в некоторый момент времени составила 0,03 моль/л·с. Чему были равны в этот момент скорости реакции по кислороду, углекислому газу, воде?

§ 2.2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции

Скорость химической реакции зависит от условий, в которых она протекает. Рассматриваемые ниже факторы, влияющие на скорость протекания реакций, относятся к *гомогенным реакциям*

§ 2.2.1. Влияние природы реагентов

Натрий быстрее взаимодействует с водой, чем кальций, а магний – еще медленнее кальция. Водород реагирует с кислородом очень быстро (часто со взрывом), а азот с кислородом – крайне медленно и лишь в жестких условиях (электрический разряд, высокие температуры). Это иллюстрирует влияние природы реагентов на скорость реакции.

Под «природой реагентов» понимают тип химических связей в реагентах, прочность этих связей. Ведь, чтобы молекула прореагировала, связи в ней необходимо разорвать. Если реагент – вещество немолекулярного строения (ионный или атомный кристалл), «природа» определяется прочностью кристаллической решетки.

Для молекул сложной формы важно и то, как они взаимно расположены при соударении. Так, если соударение слева на рис. 4 приведет к реакции, то справа – нет, с какой бы силой оно ни осуществилось.

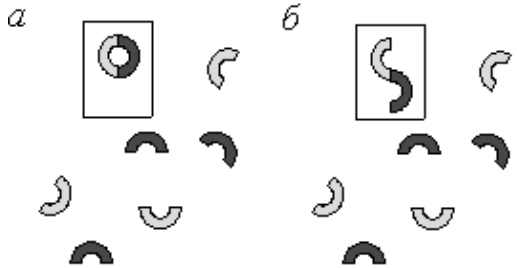


Рис. 4. *Варианты взаимного расположения молекул при столкновении.*

Иначе говоря, есть еще один фактор, влияющий на скорость реакции – **стерический**, или **геометрический фактор**. Обычно его влияние также учитывается в константе скорости реакции как «природа реагентов».

§ 2.2.2. Влияние концентрации реагентов

Необходимым (но не достаточным) условием для того, чтобы молекула *A* прореагировала с молекулой *B,* является столкновение этих молекул. Вероятность столкновения двух молекул в данной точке пространства равна произведению вероятностей, что каждая молекула окажется в данной точке. Поэтому вероятность столкновения молекул напрямую зависит от количества молекул в единице объема, а оно определяется концентрациями реагирующих веществ (рис. 5).

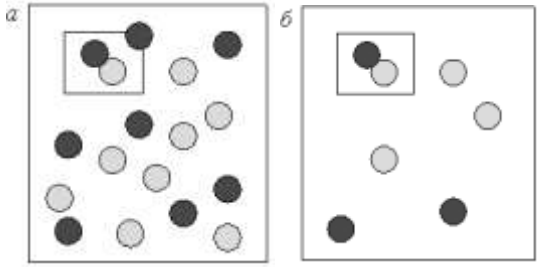


Рис. 5. *Влияние концентрации на вероятность столкновений молекул.*

Вероятность столкновения двух молекул равна произведению вероятностей нахождения каждой из молекул в точке столкновения. Отсюда следует **основной постулат химической кинетики**[20]:

> Скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, указывающих стехиометрические коэффициенты (т.е. количество молекул данного сорта, участвующих в реакции).

> **Элементарная реакция** – реакция, протекающая в одну стадию, механизм которой выражается стехиометрическим уравнением, записываемым так, чтобы перед формулами реагентов коэффициенты были минимальными целыми числами.

Зависимость скорости элементарной прямой химической реакции:

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} = d\,\mathrm{D} + e\,\mathrm{E}$$

от концентраций реагирующих веществ описывается следующим уравнением:

$$V = k \cdot [\mathrm{A}]^a \cdot [\mathrm{B}]^b\,, \qquad [63]$$

где k — константа пропорциональности, называемая **константой скорости химической реакции**, [A], [B] — концентрации веществ A и B, выраженные в единицах моль/л, a, b — стехиометрические коэффициенты. Это уравнение является математическим выражением основного постулата химической кинетики. Его называют **кинетическим уравнением**.

Если в уравнении [63], связывающем скорость реакции с концентрациями, приравнять их к единице, то получим, что скорость реакции будет равна постоянной величине k. Из этого равенства следует физический смысл константы скорости химической реакции.

> **Константа скорости химической реакции** численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных одному молю на литр (т. е. константа скорости равна удельной скорости реакции).

Однако, как уже отмечалось выше, подавляющее большинство реакций представляют собой совокупность нескольких последовательных стадий. Стехиометрическое уравнение реакции отражает материальный баланс, но не механизм реакции. Например, для реакции:

$$2\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} = 2\mathrm{H_2O}$$

---

[20] Сформулирован в 1865 г. Н.Н. Бекетовым (1827-1911) – основателем русской школы физико-химиков, академиком Петербургской АН. Бекетов организовал первую в России термохимическую лабораторию, открыл способ восстановления металлов из оксидов, названный алюминотермией.
Иногда основной закон химической кинетики называют законом действующих масс. Раньше термин «действующая масса» означал концентрацию, и такое же название носят еще несколько законов, связанных с концентрационными зависимостями. Поэтому мы не рекомендуем употреблять это название.

первая стадия (всего их около десяти) выглядит так:

$$H_2 + O_2 = 2OH\bullet,$$

а следующая, приводящая к началу цепной реакции, так:

$$OH\bullet + H_2 = H_2O + H\bullet \text{ и т.д.}$$

И только для небольшого числа реакций механизм реакции совпадает со стехиометрическим уравнением.

Вследствие сложного механизма большинства реакций кинетическое уравнение обычно имеет вид:

$$V = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n,$$

где m, n – величины, определяемые экспериментально. Как правило, они *не* равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Сумма показателей степеней при концентрациях реагентов в кинетическом уравнении реакции называется **порядком химической реакции**.

Порядок по данному веществу (**частный порядок**) определяется как показатель степени при концентрации этого вещества.

Для уравнения, приведенного выше, порядок реакции равен $(m + n)$. Порядок по веществу А равен m, порядок по веществу В – n.

Например, общий порядок реакции:

$$H_2 + I_2 = 2\ HI$$

равен двум, частные порядки по водороду и по иоду равны единице.

Для характеристики элементарных реакций используют понятие о молекулярности.

Молекулярность – число частиц, участвующих в одном элементарном химическом акте.

В соответствии с этим признаком элементарные реакции делятся на:

- **мономолекулярные** – реакции, в которых такой акт представляет собой химическое превращение одной молекулы (реакции изомеризации, диссоциация молекул, радиоактивный распад);
- **бимолекулярные** – реакции, в которых элементарный акт осуществляется при столкновении двух молекул;
- **тримолекулярные** – реакции, протекающие при столкновении трех молекул.

Вероятность столкновения трех молекул при нормальном давлении мала, поэтому тримолекулярные реакции весьма редки[21]. Вероятность протекания реакций большей молекулярности бесконечно мала.

[21] Известны две тримолекулярные реакции:

$$2NO + O_2 = 2NO_2;$$
$$2NO + Cl_2 = 2NOCl.$$

Для того чтобы определить молекулярность реакции, необходимо знать механизм ее протекания. Молекулярность следует отличать от порядка реакции. Порядок реакции является экспериментальной величиной и определяется по зависимости скорости реакции от концентраций веществ. Эту зависимость находят из опытных данных.

Только для простых (элементарных) реакций, механизм которых соответствует стехиометрическому уравнению, порядок реакции и молекулярность имеют одинаковое значение. Например, реакция димеризации оксида азота (II)

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

является бимолекулярной реакцией, и порядок ее согласно уравнению равен двум. В большинстве же случаев порядок реакции и молекулярность не совпадают.

Общий порядок реакции определяется порядком наиболее медленно идущей (лимитирующей) стадии. Если одну лимитирующую стадию выделить нельзя, то экспериментально определенный порядок реакции может быть дробной величиной.

Рассмотрим реакцию взаимодействия хлора с водородом

$$H_2 + Cl_2 = 2\ HCl.$$

Сумма стехиометрических коэффициентов равна 2. Но это не означает, что порядок данной реакции равен двум! Хорошо известно, что эта реакция не элементарна. Она протекает при освещении по цепному механизму со взрывом.

Заполним сосуд смесью водорода с хлором и опустим его открытым горлом в кристаллизатор[22] с водой. Гипотетически предположим, что эта реакция будет протекать с измеримой скоростью. Образующийся хлороводород мгновенно растворяется в воде. За счет этого вода начнет заполнять колбу, уменьшая объем непрореагировавшей смеси водорода и хлора. Так как в реакцию вступают два объема реагентов и образуются два объема хлороводорода, на которые уменьшается объем реакционной смеси, концентрации реагирующих веществ меняться не будут. Иными словами, реакция будет протекать с постоянной скоростью и не будет зависеть от концентраций реагирующих веществ. Такое возможно лишь в том случае, когда общий порядок реакции равен нулю[23].

Реакции, протекающие с постоянной скоростью, не зависящей от концентрации, являются **реакциями нулевого порядка**:

$$V = k \cdot C^0 = k \qquad [64]$$

[22] Кристаллизатор – большой сосуд уплощенной формы.

[23] Порядок этой реакции равен 0 *в данных условиях*. Порядок цепных реакций очень чувствителен к изменению условий. Он может меняться, например, при изменении формы реакционного сосуда или материала его стенок.

§ 2.2.3. Влияние давления

Давление играет большую роль для реакций с участием газов. Это связано с тем, что давление непосредственно влияет на концентрации газообразных веществ. Вспомним уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$pV = \nu RT$$

Перенесем V в правую часть, а RT – в левую и учтем, что $\nu/V = C$:

$$\frac{p}{RT} = C.$$

Давление и молярная концентрация газа связаны прямо пропорционально. Поэтому в кинетическое уравнение мы можем подставлять вместо концентрации газообразного вещества его парциальное давление.

По причине взаимозаменяемости давлений и концентраций газов в кинетическом уравнении считать давление отдельным, независимым фактором, влияющим на скорость реакции, нецелесообразно (исключая те случаи, когда давление влияет на константу скорости).

Необычно зависит от давления скорость цепных реакций. Цепная реакция взаимодействия водорода с кислородом является *разветвленной*, т.к. число радикалов в элементарном акте развития цепи увеличивается:

$$H^{\bullet} + O_2 = OH^{\bullet} + O^{\bullet};$$
$$O^{\bullet} + H_2 = OH^{\bullet} + H^{\bullet};$$
$$OH^{\bullet} + H_2 = H_2O + H^{\bullet}.$$

Неконтролируемый рост числа свободных радикалов (как в результате разветвления цепи, так и для неразветвленных реакций в случае слишком быстрого инициирования) может привести к сильному ускорению реакции и взрыву.

Казалось бы, чем больше давление, тем выше концентрация радикалов и вероятнее взрыв. Но на самом деле для реакции водорода с кислородом взрыв возможен лишь в определенных областях давления: от 1 до 100 мм рт.ст. и выше 1000 мм рт.ст.

Это следует из механизма реакции. При малом давлении большая часть образующихся радикалов рекомбинирует на стенках сосуда, и реакция идет медленно. При повышении давления до 1 мм рт.ст. радикалы реже достигают стенок, т.к. чаще вступают в реакции с молекулами. В этих реакциях радикалы размножаются, и происходит взрыв. Однако при давлении выше 100 мм рт.ст. концентрации веществ настолько возрастают, что начинается рекомбинация радикалов в результате тройных соударений (например, с молекулой воды), и реакция протекает спокойно, без взрыва (стационарное течение). Выше 1000 мм рт.ст. концентрации становятся очень велики, и даже тройных соударений оказывается недостаточно, чтобы предотвратить размножение радикалов.

§ 2.2.4. Влияние поверхности соприкосновения реагентов

До сих пор мы рассматривали *гомогенные* реакции, т.е. реакции, которые протекают в однородной среде, например, в смеси газов или в растворе. Но существует множество *гетерогенных* процессов, идущих на границе раздела фаз:

- твердого вещества и газа:

$$C + O_2 = CO_2;$$

- твердого вещества и жидкости:

$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2;$$

- двух несмешивающихся жидкостей

$$C_3H_7Br + KCN_{водн.р\text{-}р} = C_3H_7CN + KBr_{водн.р\text{-}р};$$

- двух твердых веществ:

$$KOH + Al_2O_3 \xrightarrow{t} KAlO_2 + H_2O.$$

В гетерогенных реакциях взаимодействие веществ происходит на поверхности раздела фаз. Скорость гетерогенной реакции, например, между газом и твердым веществом, зависит от частоты столкновений молекул газа с твердым веществом на единицу площади его поверхности. Поэтому

> скорость гетерогенной реакции прямо пропорциональна площади поверхности соприкосновения реагентов.

Проиллюстрируем это положение с помощью реакции взаимодействия твердых сульфата меди и иодида калия:

$$2\ CuSO_4 + 4\ KI = 2\ CuI\downarrow + I_2 + 2\ K_2SO_4.$$

О протекании этой реакции можно судить по появлению коричневой окраски, обусловленной образованием иода. Если смешать эти вещества в ступке без растирания, появляется слабая коричневая окраска. По мере растирания смеси окраска становится более интенсивной. При добавлении к смеси нескольких капель воды смесь мгновенно буреет. Наблюдаемые явления легко объяснить: растирание увеличивает поверхность соприкосновения, следовательно, скорость реакции возрастает. При добавлении воды компоненты смеси частично растворяются, что приводит к практически мгновенному протеканию реакции. Отсюда видно, что в гетерогенных реакциях увеличение поверхности соприкосновения соответствует увеличению концентрации реагирующих веществ. Таким образом, вряд ли необходимо считать поверхность соприкосновения веществ *отдельным* фактором, влияющим на скорость химической реакции, поскольку ее влияние равносильно влиянию концентраций в гомогенной реакции.

Твердые вещества, участвующие в гетерогенной реакции, для увеличения скорости взаимодействия измельчают, чтобы увеличить площадь поверхности частиц. Например, уголь для приготовления пороха растирают в порошок. Жидкость для реакции с газом распыляют в мельчайшие капельки: так, дизельное топливо (смесь углеводородов) впрыскивают в камеру сгорания, где оно встречается с воздухом, через специальное устройство, обеспечивающее распыление.

Гетерогенный процесс состоит из трех последовательных стадий:
1. Доставка реагентов к поверхности раздела фаз (в реакционную зону).
2. Протекание химической реакции.
3. Отвод продуктов реакции из реакционной зоны.

Скорость всего процесса определяется наиболее медленной стадией. Если скорость химической реакции больше скоростей подвода реагентов и отвода продуктов, то общая скорость определяется скоростью диффузии (стадии 1 или 3), и наблюдается *диффузионный режим*. Если, наоборот, сама реакция является наиболее медленной стадией, то именно она определяет скорость процесса, и говорят о *кинетическом режиме* ее протекания. Прежде чем изучать кинетику химической реакции, необходимо убедиться, что она протекает в кинетическом режиме.

§ 2.2.5. Влияние температуры

С увеличением температуры увеличивается кинетическая энергия молекул, а следовательно, и скорость их движения. Увеличение скорости приводит к увеличению числа столкновений молекул и, как следствие этого, к увеличению скорости реакции. Экспериментально была установлена закономерность, носящая название **правила Вант-Гоффа**[24].:

При увеличении температуры на каждые 10° (в интервале 0-100°C) скорость большинства химических реакций возрастает в два-четыре раза:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \qquad [65]$$

где V_1 – скорость реакции при температуре T_1, V_2 – скорость при температуре T_2. Коэффициент **γ** называется **температурным коэффициентом скорости** реакции, и его значение для большинства неорганических реакций варьируется от двух до четырех.

Правило Вант-Гоффа – не более чем правило, оно не имеет силу закона. Вант-Гофф мог изучать химические реакции лишь в ограниченных условиях, которые обеспечивала лабораторная техника того времени. Как выяснилось позже, температурный коэффициент в значительном температурном интервале непостоянен.

[24] Якоб Хендрик Вант-Гофф (1852-1911) – голландский химик. Работая в конце 1870 гг. в Амстердамском университете, заинтересовался закономерностями протекания химических процессов. В 1884 г. была опубликована его книга «Очерки химической динамики» – первый труд по химической кинетике. Вант-Гоффа можно считать основателем химической кинетики. В 1901 г. ему была присвоена первая (!) Нобелевская премия.

Кроме того, из-за несовершенства технических средств невозможно было изучать как очень быстрые реакции (протекающие за миллисекунды), так и очень медленные (для которых требуются тысячи лет).

Реакции с участием больших молекул сложной формы (например, белков) также не подчиняются правилу Вант-Гоффа: их скорость растет лишь до определенной температуры, а выше нее – падает. Это связано с изменением конформации (способа расположения частей молекулы друг относительно друга в пространстве) таких молекул при нагревании.

Средняя скорость молекул пропорциональна $\sqrt{T}$, а значит, число столкновений молекул зависит от температуры так же: n ~ $\sqrt{T}$. Тогда при повышении температуры от 0°C до 10°C число столкновений возрастает в $\sqrt{283/273}$ = 1,02 раза. Однако скорость реакции в этом интервале увеличивается, согласно правилу Вант-Гоффа, в 2-4 раза, т.е. существенно сильнее.

С чем это связано? Безусловно, скорость химической реакции зависит от числа столкновений молекул реагирующих веществ. Но не всякое столкновение приводит к протеканию реакции. Образование продуктов реакции происходит лишь при столкновении «активных» молекул, т.е. молекул, обладающих энергией выше определенного энергетического барьера.

На самом деле молекулы при каждой конкретной температуре имеют не строго заданную кинетическую энергию, а распределяются по энергии вокруг среднего значения. На рис. 6 представлены зависимости доли молекул, имеющих определенную энергию, от этой энергии при разных температурах, причем $T_2 > T_1$. Из рисунка видно, что при росте температуры средняя кинетическая энергия увеличивается, а число молекул, обладающих средней кинетической энергией, уменьшается. Это происходит из-за того, что площадь под кривой, соответствующая общему числу молекул, не меняется, так как число молекул остается постоянным.

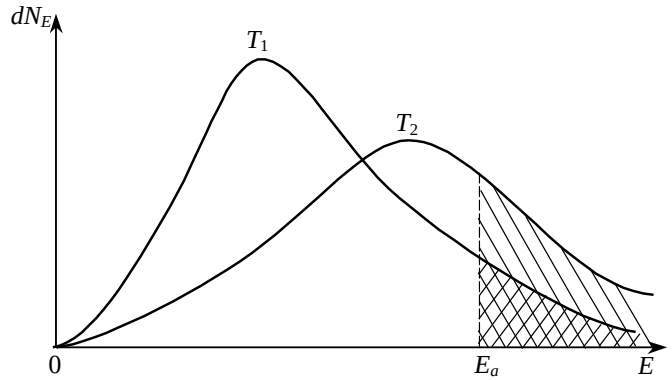


Рис. 6. *Кривая распределения молекул по кинетическим энергиям.*

Пусть E_a — энергия, соответствующая энергетическому барьеру начала реакции. Тогда площадь, заштрихованная под кривой, будет определять число молекул, способных вступить в реакцию, т.е. «активных» молекул. Энергия, соответствующая E_a, называется **энергией активации.** С увеличением температуры увеличивается заштрихованная площадь, соответствующая количеству молекул, обладающих энергией больше энергии активации реакции. Это и определяет увеличение скорости реакции.

Данное утверждение справедливо для предположения, что энергия активации не зависит от температуры. В общем случае это не так, но это допущение корректно для ограниченного интервала температур.

Доля молекул, кинетическая энергия которых выше E_a, значительно растет даже при сравнительно небольшом повышении температуры.

Физический смысл энергии активации можно понять из рис. 7, если по оси ординат отложить изменение энтальпии в реакции, а по оси абсцисс – направление хода реакции. Разность между суммой энергий исходных веществ и максимумом кривой 1 дает величину энергии активации прямой реакции, а разность между суммой энергий продуктов реакций и этим же максимумом – энергию активации обратной реакции. Ввиду того, что сумма энергий исходных веществ больше суммы энергий продуктов реакции, график, приведенный на рис. 7, относится к экзотермической реакции. Из него следует, что для прямой экзотермической реакции энергия активации всегда меньше энергии активации обратной. Для эндотермической реакции характерно обратное их соотношение.

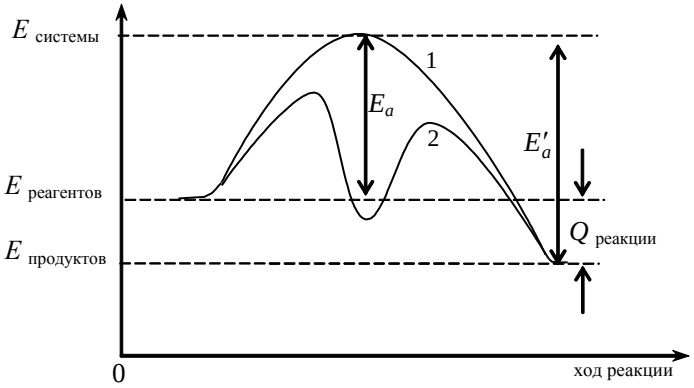


Рис. 7. *Физический смысл понятия энергии активации.*

Из вышесказанного следует, что:

Энергия активации – это добавочная по отношению к среднему уровню энергия, которой должны обладать реагенты, чтобы вступить в реакцию.

При увеличении температуры скорость реакции увеличивается, но при этом концентрации реагирующих веществ не меняются. Следовательно, с изменением температуры будет изменяться константа скорости. Экспериментальное изучение зависимости скорости реакции от температуры позволило Аррениусу[25]. предложить уравнение, названное его именем:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B\,. \qquad [66]$$

Из этого уравнения следует, что константа скорости реакции экспоненциально растет с увеличением температуры. Аррениус предположил, что константа A, фигурирующая в эмпирическом уравнении [66], равна отношению энергии активации к универсальной газовой постоянной, а константа B (сейчас ее чаще обозначают $\ln k_0$) учитывает число столкновений. Аррениус рассчитал долю активных (то есть приводящих к химической реакции) соударений реагирующих частиц α, зависящую от температуры:

$$\alpha = e^{-\frac{E_a}{RT}}\,.$$

С учетом этого уравнение [66] можно привести к виду, являющемуся математическим выражением **закона Аррениуса**:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}\,. \qquad [67]$$

Зависимость скорости многих биологических процессов у холоднокровных животных (частоты вспышек светляков, пиликанья сверчков, сердечных сокращений лягушек и т.п.) от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Это связано с тем, что такие процессы регулируются химическими реакциями, протекающими в организме.

§ 2.2.6. Катализ

Катализ представляет собой распространенное явление, которое состоит в том, что введение в систему малых количеств посторонних веществ, получивших название катализаторы, существенным образом изменяет скорость химической реакции. Катализатор меняет константу скорости реакции, главным образом, за счет снижения энергии активации.

[25] Сванте Август Аррениус (1859-1927) – шведский физико-химик, ученик Вант-Гоффа. По образованию – математик. Он создал теорию, объясняющую зависимость скорости реакций от температуры, и впервые ввел понятие о «добавочной энергии, необходимой для вступления молекул в реакцию». Кроме того, он сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации. В 1903 г. удостоился Нобелевской премии.
.

Катализаторами называют вещества, которые изменяют скорость химической реакции, но не входят в стехиометрическое уравнение реакции.

Катализаторы могут как увеличивать скорость реакции, так и уменьшать ее. В соответствии с этим различают положительный и отрицательный катализ. Как правило, термин «катализатор» применяют к тем веществам, которые увеличивают скорость химической реакции.

Вещества, которые уменьшают скорость реакции, называют **ингибиторами.**

Катализаторы принимают самое непосредственное участие в процессе, но по окончании его теоретически могут быть выделены из реакционной смеси в исходном количестве.

Долгое время считалось, что катализаторы ускоряют химические реакции, оставаясь неизменными. Однако если сравнить отработавший твердый катализатор со свежим, разница бросается в глаза. Отработавшие катализаторы часто имеют другой цвет, другую фактуру поверхности. Это с очевидностью доказывает, что в процессе работы с ними происходят изменения. Какие? Это спекание, накопление на поверхности углеродистых отложений – побочных продуктов органических реакций, необратимое связывание поверхностью некоторых веществ – каталитических ядов… Поэтому срок работы любого катализатора не бесконечен.

Изменения, происходящие с катализаторами во время их работы, не всегда нежелательны. Так, часто активность свежего, только что загруженного катализатора гораздо меньше, чем поработавшего несколько часов. Такое явление называется разработкой катализатора. Прежде чем выйти на технологический режим, катализатор должен «притереться» к реакционной среде, на нем формируются определенные поверхностные соединения, продукты уплотнения, возможно, происходят другие процессы, до сих пор не выясненные.

Основные характеристики катализаторов:

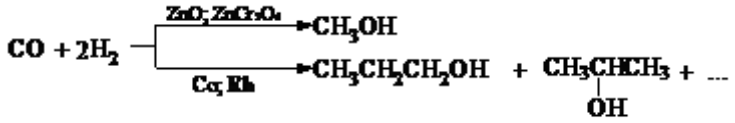
1. **Активность** – способность ускорять реакцию. Активность катализатора в определенной реакции характеризуется константой скорости реакции на данном катализаторе при данной температуре. Наибольшей активностью обладают ферменты – природные белковые катализаторы. Так, скорость реакции разложения водного раствора пероксида водорода

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$

при добавлении небольшого количества обычного неорганического катализатора – соли железа (II) – увеличивается в 10 000 раз, а фермента каталазы – в 10^{12} раз.

2. **Селективность** – способность влиять на протекание реакции в определённом направлении. Из одних и тех же исходных веществ могут быть получены различные продукты в зависимости от используемого катализатора.

Например, оксид углерода (II) и водород в зависимости от применяемого катализатора, температуры реакции и соотношения реагентов могут давать метанол, смесь различных спиртов (синтол), метан, смесь углеводородов:



Взаимодействие аммиака с кислородом без катализатора протекает следующим образом:

$$4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O,$$

а в присутствии катализатора (Pt) – в соответствии с уравнением:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O.$$

Катализатор не влияет на состояние равновесия в системе, а лишь изменяет скорость, с которой достигается это состояние, так как в одинаковой мере увеличиваются скорости прямой и обратной реакции (за счет изменения констант скорости). Это следует из того, что равновесию отвечает минимум изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса), и константа равновесия имеет одинаковое значение как в присутствии катализатора, так и без него.

Традиционно различают два типа катализа: **гомогенный** катализ, когда реагирующие вещества находятся в одной фазе, и **гетерогенный** – когда реакции происходят на поверхности катализатора, т.е. катализатор и исходные вещества находятся в разных фазах.

Действие гомогенного катализатора заключается обычно в том, что он реагирует с одним из исходных веществ с образованием промежуточного соединения, которое, в свою очередь, вступает в химические реакции с другим исходным веществом, давая желаемый продукт реакции и «освобождая» катализатор[26].. Таким образом, при гомогенном катализе процесс протекает в несколько стадий, но с меньшими значениями энергии активации для каждой стадии, чем для прямого некаталитического процесса.

Пусть вещество А реагирует с веществом В, образуя соединение АВ:

$$A + B = AB.$$

Реакция протекает с незначительной скоростью. При добавлении катализатора К протекают следующие реакции:

[26] Теорию катализа за счет образования промежуточного соединения предложили в начале XX века Поль Сабатье и Владимир Николаевич Ипатьев. П. Сабатье (5.11.1854-14.08.1941) – французский физик и химик, занимался термохимией и катализом на металлах, лауреат Нобелевской премии 1912 г. В.Н. Ипатьев (21.12.1867-29.11.1952) – российский химик-органик, в 1900 г. разработал установку гетерогенного катализа высоких давлений. Ленин называл Ипатьева «главой нашей химической промышленности». В 1937 г. Ипатьев эмигрировал в США, однако неизменно настаивал на условии, что все его разработки становятся безвозмездно собственностью СССР, направлял статьи с результатами своих исследований в советские издания, посылал дефицитное оборудование и лабораторный инвентарь в научные учреждения СССР.

$$A + K = AK;$$
$$AK + B = AB + K.$$

Сложив эти два уравнения, получим:

$$A + B = AB.$$

Концентрация катализатора мала и не меняется до окончания процесса.

Влияние катализатора на скорость реакции хорошо иллюстрирует кривая 2 на рис. 7. Она имеет два максимума, первый из которых соответствует энергии активации реакции образования промежуточного соединения, а второй – энергии активации реакции промежуточного соединения с другим исходным веществом с образованием нужного продукта реакции и катализатора. Примером реакции, протекающей с участием гомогенного катализатора, может служить реакция окисления оксида серы (IV) до оксида серы (VI):

$$SO_2 + 0{,}5\,O_2 = SO_3$$

с катализатором NO_2:

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO;$$
$$NO + 0{,}5\,O_2 = NO_2.$$

Эти реакции лежат в основе нитрозного метода получения серной кислоты.

Для некоторых процессов гетерогенного катализа также наблюдается образование промежуточных соединений. Например, окисление того же самого оксида серы (IV) с участием твердого катализатора V_2O_5 происходит с образованием промежуточного соединения VO_2:

$$SO_2 + V_2O_5 = SO_3 + 2VO_2;$$
$$2VO_2 + 0{,}5\,O_2 = V_2O_5.$$

Для объяснения механизма действия гетерогенного катализатора рассмотрим свойства атомов или молекул на поверхности любого кристаллического вещества. На поверхности фазы свойства атомов отличаются от свойств атомов, находящихся внутри кристаллической решётки. Кристалл каждого вещества обладает присущей ему трехмерной периодичностью расположения молекул, атомов или ионов. Для простоты изложения рассмотрим двухмерную решетку, изображенную на рис. 8.

Из рисунка видно, что силы, которые действуют на атом «А», находящийся внутри фазы, со стороны других атомов, полностью скомпенсированы. Другая картина наблюдается, если атом расположен на поверхности кристалла (атом «В»). В этом случае силы, действующие на атом, не скомпенсированы. В жидкостях это приводит к появлению поверхностного натяжения. В твердых телах поверхностные атомы стремятся компенсировать свою ненасыщенность взаимодействием с молекулами газов (или жидкостей), окружающих кристалл. Молекулы газа (или жидкости) адсорбируются на поверхности кристалла, что приводит к перераспределению электронной

плотности в адсорбированных молекулах и ослаблению химической связи в них. Это значительно облегчает взаимодействие адсорбированных молекул (атомов) реагирующих веществ между собой.

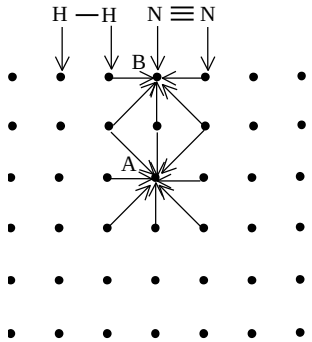


Рис. 8. *Механизм действия гетерогенного катализатора.*

Для успешного катализа необходимо, чтобы молекулы расположились относительно атомов поверхности катализатора в определенном геометрическом соответствии[27].. Например, синтез бензола (углеродный скелет молекулы C_6H_6 представляет собой правильный шестиугольник) из ацетилена C_2H_2 возможен только в том случае, если 3 молекулы ацетилена расположатся под определенными углами на определенном расстоянии друг от друга. Такой процесс в принципе невозможен без катализатора, который играет роль не только энергетического, но и упорядочивающего фактора. Для этой реакции используют катализаторы с подходящей гексагональной структурой (уголь, Cr_2O_3), диктующей молекулам геометрию их расположения.

Естественно, что чем больше поверхность, тем эффективнее катализатор. Поэтому стараются получать катализаторы с большой удельной поверхностью. Чем сильнее измельчено вещество, тем больше его удельная поверхность. Но слишком измельчать катализаторы нельзя: порошкообразные вещества непригодны для использования в промышленности. Выгоднее применять высокопористые катализаторы с развитой поверхностью, строение которых напоминает губку. Часто используют природные вещества с разветвленной системой пор, на поверхность которых наносят тонкий слой катализатора (катализаторы на носителях).

[27] В 1929 г. Алексей Александрович Баландин (8.12.1898-22.05.1967) создал основы мультиплетной теории катализа, которая позволила на основании количественных характеристик кристаллической решетки и поверхности твердого тела (межатомные расстояния, углы, энергии адсорбции) предсказать его каталитические свойства и выбрать из нескольких возможных катализаторов данной реакции наилучший. Баландин – автор более 900 научных статей и ряда монографий. Занимался органическим катализом (гидрирование, дегидрирование, гидратация и дегидратация органических соединений).

В качестве гетерогенных катализаторов широко используются металлы, такие как никель, платина, палладий, медь и др. Эти металлы применяют в реакциях гидрирования и дегидрирования, платину применяют также в реакциях каталитического окисления, например, при окислении аммиака до оксида азота (II). Однако постоянно ведутся поиски более дешевых катализаторов. Очень хорошими катализаторами являются кристаллические алюмосиликаты (цеолиты), Al_2O_3 и другие оксиды, в том числе смешанные, соли металлов. Эти вещества применяют как катализаторы, например, в реакциях гидратации и дегидратации.

Особое положение занимает **ферментативный** катализ.

Ферменты – это биологические катализаторы, крупные белковые молекулы с так называемым активным центром. Как правило, активным центром является химически связанная с белком молекула небелковой природы или ион металла**.**

Ферменты обладают непревзойденной активностью, ускоряя реакции в миллиарды и триллионы раз при комнатной температуре. При высоких температурах они теряют активность, так как белок денатурируется. Кроме того, ферменты характеризуются чрезвычайной избирательностью (селективностью), превращая лишь строго определенные вещества в строго определенные продукты. Они способны на это благодаря своей уникальной форме, к которой реагенты должны подойти, как ключ к замку[28].. Так, ферменты способны различать даже оптические изомеры, действуя на один и оставляя без внимания другой.

В параграфе 2.2 были рассмотрены такие факторы, влияющие на скорость химической реакции, как природа реагентов, концентрация и связанные с ней факторы (давление, поверхность соприкосновения реагентов в гетерогенных процессах), температура, присутствие катализатора. Отметим, что константа скорости реакции зависит *только* от природы реагентов и от температуры, но не зависит от концентрации и связанных с ней факторов. Катализатор, изменяя механизм реакции, влияет не на величину константы скорости, а заменяет одну константу скорости другой.

После изучения § 2.2 Вы должны…

- знать факторы, влияющие на скорость реакции, и характер (законы) их влияния;
- объяснять причины влияния того или иного фактора на скорость реакции;

[28] Первым предложил эту метафору в 1894 г. немецкий химик-органик Эмиль Герман Фишер (9.10.1852-15.07.1919), изучавший действие ферментов. Лауреат Нобелевской премии по химии за 1902. Занимался органическим синтезом, исследованием состава и строения органических веществ, химией белков.

- пользоваться основным законом химической кинетики, правилом Вант-Гоффа, законом Аррениуса для расчета скорости реакции и других кинетических параметров.

Задачи с разбором

1. *Для реакции*

$$4HBr + O_2 = 2Br_2 + 2H_2O$$

кинетическое уравнение описывается как

$$V = k[HBr][O_2].$$

Чему равен порядок реакции по кислороду, по бромоводороду, общий порядок реакции?

Порядки реакции определяются не по стехиометрическому уравнению реакции, которое не отражает ее механизм, а по кинетическому уравнению. Согласно кинетическому уравнению, порядок реакции по кислороду равен 1, по бромоводороду – тоже 1, а общий порядок реакции составляет 1+1 = 2.

Ответ: Порядок по кислороду 1, по HBr 1, общий порядок 2.

2. *Запишите кинетическое уравнение (основной постулат химической кинетики, закон действующих масс) для реакции*

$$A + 2B = 3C.$$

Если механизм реакции описывается данным уравнением, то скорость пропорциональна концентрациям веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

$$V = k[A][B]^2.$$

Ответ: $V = k[A][B]^2$.

3. *При изучении кинетики реакции*

$$А + В + 2Д = Г$$

обнаружено, что скорость не зависит от концентрации А, при увеличении концентрации В в 3 раза возрастает в 3 раза, а при увеличении концентрации Д в 2 раза возрастает в 4 раза. Напишите кинетическое уравнение.

Общее выражение для кинетического уравнения

$$V = k\,[X]^{\alpha}\,[Y]^{\beta}\,[Z]^{\gamma}...,$$

где [X], [Y], [Z]... – концентрации реагентов; α, β, γ... – в случае, если уравнение отражает механизм реакции, равны коэффициентам перед соответствующими веществами, в общем же случае могут быть любыми.

В данной задаче мы должны для определения α, β и γ в выражении

$$V = k\,[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[Д]^{\gamma}$$

использовать данные эксперимента. Если скорость не зависит от концентрации А, то [А] не будет входить в выражение для скорости (показатель степени при [А] = 0). [В] войдет в первой степени, а [Д] в квадрате:

$$V = k\,[А]^0\,[В]^1\,[Д]^2 = k\,[В]\,[Д]^2.$$

Ответ: $V = k[В][Д]^2$.

4. *При повышении давления в сосуде с газами А и В в 4 раза скорость реакции*

$$2A + 3B = E + 5D$$

увеличилась в 4 раза. Кинетическое уравнение для данной реакции может описываться выражением:

А) $V = k\,[A]^2[B]^3$; *В)* $V = k\,[A][B]^3$; *Д)* $V = k\,[A]$;
Б) $V = k\,[A][B]$; *Г)* $V = k\,[A]^2[B]^2$; *Е)* $V = k\,[B]$.

Согласно условию, скорость реакции $V \sim p$. В свою очередь, $p \sim C$. Таким образом, $V \sim C$. Это означает, что в кинетическом уравнении концентрация должна фигурировать в 1-й степени, что согласуется с видом уравнений в пунктах д) и е).

Ответ: д, е.

5. *Три стакана содержат одинаковые объемы раствора соляной кислоты равной концентрации. В первый поместили железный кубик со стороной 7 мм, во второй – 2 кубика со стороной 3 мм, в третий – 3 кубика со стороной 1 мм. В каком из стаканов реакция протекает с наибольшей скоростью?*

Реакция

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

является гетерогенной, и ее скорость зависит от площади поверхности соприкосновения реагентов. Рассчитаем эти площади, не забыв, что каждый кубик имеет 6 граней, а площадь квадратной грани равна квадрату длины стороны.

В 1 стакане:

$$S_1 = 6\cdot7^2 = 294\ мм^2.$$

Во 2 стакане:

$$S_2 = 2\cdot6\cdot3^2 = 108\ мм^2.$$

В 3 стакане:

$$S_3 = 3\cdot6\cdot1^2 = 18\ мм^2.$$

Площадь поверхности максимальна в первом стакане, значит, и скорость реакции в нем наибольшая.

Ответ: в первом стакане.

6. *Как увеличить скорость реакции*

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 - Q?$$

Реакция с участием твердого вещества ускоряется, если увеличить поверхность этого вещества. Это можно сделать, растерев карбонат кальция.

Повышение температуры также увеличивает скорость реакции.

В данной реакции нельзя повлиять на концентрацию реагента (т.к. он представляет собой твердое вещество). Соответственно, давление также не будет играть роли.

Ответ: растереть $CaCO_3$, повысить температуру.

7. *Как влияют давление и температура на скорость реакции*

$$C + O_2 = CO_2 + Q?$$

В кинетическое уравнение не входят концентрации[29] твердых реагентов, поэтому оно запишется так:

$$V = k\,[O_2].$$

Концентрации газов пропорциональны давлению, следовательно, рост давления эквивалентен росту концентрации газа. При повышении давления скорость реакции будет увеличиваться.

Температура увеличивает константу скорости как экзо-, так и эндотермических реакций.

Ответ: повышение давления и температуры увеличивает скорость этой реакции.

8*. Во сколько раз уменьшается скорость химической реакции при понижении температуры от 20°С до 0°С, если температурный коэффициент равен 2?*

Воспользуемся правилом Вант-Гоффа:

$$V_2/V_1 = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Подставим значения температурного коэффициента = 2 и температур:

$$V_2/V_1 = 2^{\frac{20-0}{10}} = 2^2 = 4.$$

Ответ: скорость уменьшится в 4 раза.

9**. Во сколько раз уменьшится скорость простой реакции*

$$A + 2B = C,$$

когда прореагирует половина вещества А, по сравнению с начальной скоростью? Начальные концентрации: 1 моль/л вещества А и 3 моль/л вещества В.

Запишем кинетическое уравнение для данной реакции:

[29] Строго говоря, вместо концентраций твердых реагентов в кинетическом уравнении должны фигурировать площади их поверхности, поскольку химическая реакция с участием твердого вещества протекает именно на его поверхности. Но в большинстве случаев при записи кинетического уравнения твердые вещества просто игнорируются.

$$V = k\,[A][B]^2.$$

Чтобы сравнить скорости в разные моменты времени, нам необходимо знать концентрации веществ А и В в эти моменты времени.

Для начального момента концентрации даны. Подставим их в кинетическое уравнение:

$$V_0 = k{\cdot}1{\cdot}3^2 = 9k \text{ моль/л·с}.$$

В момент, когда прореагирует половина вещества А,

$$[A] = 0{,}5[A]_{нач.} = 0{,}5 \text{ моль/л}.$$

Согласно уравнению реакции, вещества В расходуется в 2 раза больше, т.е.

$$0{,}5{\cdot}2 = 1 \text{ моль/л}.$$

Значит, концентрация В станет равна

$$[B] = 3\text{-}1 = 2 \text{ моль/л}.$$

Подставим полученные значения в кинетическое уравнение:

$$V = k{\cdot}0{,}5{\cdot}2^2 = 2k \text{ моль/л·с}.$$

Таким образом,

$$\frac{V_0}{V} = \frac{9k}{2k} = 4{,}5.$$

Ответ: Скорость уменьшится в 4,5 раза.

10*. *Для реакции*

$$2NO_г + Cl_{2\,г} = 2NOCl_г$$

в четырех экспериментах получены данные, приведенные в таблице. Составьте кинетическое уравнение. Вычислите константу скорости реакции.

N опыта	*1*	*2*	*3*	*4*
$p(NO)_{исх}$, *атм*	*0,50*	*0,25*	*1,0*	*0,50*
$p(Cl_2)_{исх}$, *атм*	*0,50*	*0,25*	*1,0*	*1,0*
$V_{исх}$, 10^{-2} *атм/с*	*0,51*	*0,06*	*4,0*	*1,0*

Узнаем, как зависит скорость реакции от парциального давления (или, что эквивалентно, от концентрации) NO. Для этого рассмотрим эксперименты, где давление хлора одинаково (опыты 3 и 4). Видно, что при увеличении давления NO в 2 раза скорость реакции растет в 4 раза (вв пределах ошибки эксперимента). Значит,

$$V \sim p(NO)^2.$$

Узнаем, как зависит скорость реакции от парциального давления Cl_2. Для этого рассмотрим эксперименты, где давление NO одинаково (опыты 1 и 4). Видно, что при увеличении давления хлора в 2 раза скорость реакции растет в 2 раза (в пределах ошибки эксперимента). Значит,

$$V \sim p(Cl_2).$$

Кинетическое уравнение, таким образом:

$$V = kp(\mathrm{NO})^2 p(\mathrm{Cl_2}).$$

Чтобы вычислить константу скорости, возьмем любой из экспериментов (например, 3-й) и подставим данные в кинетическое уравнение:

$$4{,}0\cdot 10^{-2} = k\cdot 1{,}0^2\cdot 1{,}0.$$

Отсюда $k = 4{,}0\cdot 10^{-2}$ атм$^{-2}\cdot$с$^{-1}$.

Ответ: $V = kp(\mathrm{NO})^2 p(\mathrm{Cl_2})$, $k = 4{,}0\cdot 10^{-2}$ атм$^{-2}\cdot$с$^{-1}$.

11*. *В каком из двух случаев скорость реакции увеличится в большее число раз: при нагревании от 10°С до 15°С или при нагревании от 30°С до 35°С? Ответ обоснуйте с помощью уравнения Аррениуса.*

Запишем выражения для констант скорости реакции при двух разных температурах:

$$k_1 = k_o \exp(-E/RT_1);$$
$$k_2 = k_o \exp(-E/RT_2).$$

Чтобы узнать, во сколько раз изменилась скорость при увеличении температуры от T_1 до T_2, поделим k_2 на k_1:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k_0 \exp\left(-\dfrac{E}{RT_2}\right)}{k_0 \exp\left(-\dfrac{E}{RT_1}\right)} = \exp\left[\frac{-E}{RT_2} - \frac{-E}{RT_1}\right] = \exp\left[\frac{E}{RT_1} - \frac{E}{RT_2}\right] =$$

$$= \exp\frac{ET_2 - ET_1}{RT_1T_2} = \exp\left[\frac{E}{R}\frac{(T_2 - T_1)}{T_1T_2}\right].$$

Между 10°С и 15°С, с одной стороны, и 30°С и 35°С, с другой стороны, разница одинаковая: T_2-T_1 = 5°. В то же время произведение T_1T_2 будет больше при б**о**льших абсолютных значениях температур, т.е в случае 30°С и 35°С (303К и 308К). Знаменатель больше, следовательно, вся дробь меньше, меньше и различие между скоростями.

Ответ: Скорость изменится больше при повышении температуры от 10°С до 15°С.

На первый взгляд, полученный результат противоречит правилу Вант-Гоффа, которое утверждает, что в интервале температур от 0°С до 100°С скорость увеличивается в одинаковое количество раз при повышении температуры на каждые 10°. Действительно, правило Вант-Гоффа не выполняется **строго**. Однако в указанном температурном интервале для большинства реакций это приближенное эмпирическое правило выполняется с достаточной степенью точности, что позволяет широко применять его на практике.

12. При повышении температуры на 30°С скорость реакции возросла в 27 раз. Вычислите а) температурный коэффициент и б) энергию активации при 300К.*

А) Для нахождения температурного коэффициента воспользуемся правилом Вант-Гоффа:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Подставив числа, получим:

$$V_2/V_1 = 27 = \gamma^{\frac{30}{10}} = \gamma^3,$$

отсюда $\gamma = 3$.

Ответ: температурный коэффициент 3.

Б) Для нахождения энергии активации необходимо использовать уравнение Аррениуса:

$$k_1 = k_o \exp(-E/RT_1);$$
$$k_2 = k_o \exp(-E/RT_2).$$

Согласно выкладкам задачи 11:

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left[\frac{E}{R}\frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}\right].$$

Подставим числа:

$$27 = \exp\left[\frac{E}{8{,}31} \cdot \frac{(310 - 300)}{310 \cdot 300}\right].$$

Отсюда

$$E = 255034 \text{ Дж/моль} \approx 255 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: энергия активации 255 кДж/моль.

Задачи для самостоятельного решения

1. Для реакции

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

кинетическое уравнение в некоторых условиях выражается как

$$v = k[Cl_2]^{1/2}[H_2].$$

Чему равен порядок реакции по хлору, по водороду, общий порядок?

2. Запишите кинетическое уравнение для реакции (зная, что уравнение реакции отражает ее реальный механизм):

А) $H^+ + OH^- = H_2O$;

Б) $HBr + O_2 = HOOBr$;

В) $2NO + O_2 = 2NO_2$;
Г) $H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O$.

3. Во сколько раз увеличится скорость следующих реакций (уравнение которых отражает их механизм) при увеличении концентрации A в 3 раза? При увеличении концентрации B в 4 раза? При увеличении концентрации C в 2 раза?

А) 2A + B = C + D;
Б) A + B = 2C;
В) 2B + C = 3A;
Г) A + B + C = 2D.

4. При изучении кинетики реакции

2X + Y + 3Z = Ы + 2Ь

обнаружено, что скорость не зависит от концентрации Y, при увеличении концентрации X в 2 раза возрастает в 4 раза, а при увеличении концентрации Z в 3 раза возрастает в 3 раза. Напишите кинетическое уравнение.

5. При изучении кинетики реакции

2X + Y + 3Z = Ы + 2Ь

обнаружено, что скорость не зависит от концентрации Y и X, а при увеличении концентрации Z в 2 раза возрастает в 8 раз. Напишите кинетическое уравнение.

6. При уменьшении давления в сосуде с газами A и B в 2 раза скорость реакции

A + 2B = 3E + D

уменьшилась в 4 раза. Кинетическое уравнение для данной реакции выглядит как:

А) $V = k[A][B]^2$; В) $V = k[A][B]$; Д) $V = k[A]^2[B]$;
Б) $V = k[A][B]^4$; Г) $V = k[A]^2$; Е) $V = k[B]^2$.

7. При понижении давления в сосуде с газами A и B в 3 раза скорость реакции 4A + B = 2E + D уменьшилась в 9 раз. Кинетическое уравнение для данной реакции выглядит как:

А) $V = k[A]^4[B]$; В) $V = k[A][B]$; Д) $V = k[A]^2$;
Б) $V = k[A][B]^4$; Г) $V = k[A]^3$; Е) $V = k[B]^2$.

8. В двух сосудах по 20 л при одинаковой температуре находятся смеси газообразных веществ A и B. В каком сосуде быстрее и во сколько раз будет протекать химическая реакция

A + B = AB,

если в первый сосуд ввели 2 моля A и 4 моля B, а во второй – 5 молей A и 1 моль B?

9. В сосуд объемом 5 л ввели 4 моля газообразного вещества А и 3 моля газообразного вещества В. Определите соотношение скоростей реакции

$$A + B = AB$$

в начальный момент времени и в момент, когда прореагировала половина вещества А.

10. Три стакана содержат одинаковые объемы раствора гидроксида натрия равной концентрации. В первый поместили алюминиевый кубик со стороной 5 мм, во второй – 3 кубика со стороной 3 мм, в третий – 20 кубика со стороной 1 мм. В каком из стаканов реакция протекает с наибольшей скоростью?

11. Три стакана содержат одинаковые объемы раствора соляной кислоты равной концентрации. В первый поместили серебряный кубик со стороной 10 мм, во второй – 5 кубиков со стороной 3 мм, в третий – 40 кубиков со стороной 1 мм. В каком из стаканов реакция протекает с наибольшей скоростью?

12. Как влияют давление и температура на скорость реакции:

а) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + Q$;
б) $BaCO_3 = BaO + CO_2 – Q$;
в) $C + 2H_2 = CH_4 + Q$;
г) $NH_4Cl = NH_3 + HCl – Q$?

13. Как уменьшить скорость реакции:

а) $H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$;
б) $4HBr + O_2 = 2Br_2 + 2H_2O$;
в) $N_2 + O_2 = 2NO$;
г) $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$?

Перечислите все факторы.

14. Температурный коэффициент реакции равен 3. Скорость реакции при 20^oC – v_1. Температуру увеличили до 80^oC. Скорость при этой температуре $v_2 = Xv_1$. Определите X.

15. Температурный коэффициент реакции равен 2. На сколько градусов нужно уменьшить температуру, чтобы скорость реакции уменьшилась в 16 раз?

16. При 30^oC химическая реакция протекает за 225 с. За какое время эта реакция завершится при 50^oC, если ее температурный коэффициент равен 3?

17*. В простой реакции

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl$$

концентрации оксида азота (II) и хлора до начала реакции составляли 0,4 и 0,3 моль соответственно. Во сколько раз уменьшится скорость этой реакции по сравнению с первоначальной в тот момент, когда прореагирует половина оксида азота (II)?

18*. Кинетическое уравнение для реакции

$$H_2 + I_2 = 2HI$$

выглядит как

$$V = k[H_2][I_2].$$

Является ли эта реакция элементарной (простой)? Приведите рассуждения.

19*. Почему скорость реакции уменьшается со временем? Есть ли примеры другой зависимости скорости от времени? Объясните.

20*. Влияет ли на скорость реакции присутствие посторонних веществ? Объясните свою точку зрения.

21*. Приведите 3 примера реакций, которые не могут являться элементарными, и объясните свою точку зрения.

22*. Сформулируйте, что подразумевается под природой реагента в случае HCl, Na_2SO_4, C_2H_6, Na, ромбической серы.

23*. Растворение образца сульфида цинка в соляной кислоте при 18°С заканчивается через 2,25 минуты, а при 38°С такой же образец соли растворяется за 15 секунд. За какое время данный образец сульфида цинка растворится при 63°С?

24*. Энергия активации некоторой реакции в 2 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости первой реакции увеличилась в А раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости второй реакции при нагревании от T_1 до T_2?

25*. Для реакции

$$I^- + OCl^- = Cl^- + OI^-,$$

протекающей при температуре 25°С в щелочной среде, получены следующие значения начальной скорости V при разных концентрациях реагентов:

N	$[I^-]$, моль/л	$[OCl^-]$, моль/л	V, моль/(л·с)
1	0,002	0,002	$1{,}72\cdot10^{-4}$
2	0,001	0,002	$8{,}62\cdot10^{-5}$
3	0,001	0,001	$4{,}32\cdot10^{-5}$

а) Определите порядок реакции по каждому реагенту и суммарный порядок реакции.

б) Вычислите константу скорости реакции для данных условий эксперимента.

26*. В растворе протекает реакция

$$3NaOH + H_3PO_4 = Na_3PO_4 + 3H_2O.$$

Каков может быть суммарный порядок этой реакции? Что может представлять собой элементарная стадия этой реакции?

27*. Свечение светляка зависит от температуры, т.к. обусловлено химической реакцией, протекающей с определенной скоростью. Продолжитель-

ность свечения 16,3 с при 21,0°С, 13,0 с при 27,8°С. Какова энергия активации реакции, обуславливающей свечение?

28*. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 76 кДж/моль. При температуре 27°С эта реакция протекает с некоторой скоростью V_1. В присутствии катализатора при этой же температуре скорость реакции увеличивается в $3{,}38 \cdot 10^4$ раз. Определите энергию активации реакции в присутствии катализатора.

§ 2.3. Экспериментальные методы определения кинетических параметров химической реакции

§ 2.3.1. Определение порядка реакции

Прологарифмировав кинетическое уравнение в общем виде

$$V = kC^n,$$

получим:

$$\lg V = \lg k + n \cdot \lg C.$$

Если построить зависимость $\lg V$ от $\lg C$ (рис. 9), то получится прямая с тангенсом угла наклона, равным n:

$$\operatorname{tg} \varphi = n.$$

Если в реакции участвуют несколько веществ (например, А и В), то сначала фиксируют концентрацию одного из них (В) и строят зависимость логарифма скорости реакции от логарифма концентрации другого вещества (А). Таким образом определяют порядок по веществу А. Затем, фиксируя концентрацию А и меняя концентрацию В, находят порядок по веществу В.

Для определения порядка реакции безразлично, по какому основанию берутся логарифмы. Можно строить график и в координатах $\ln V - \ln C$.

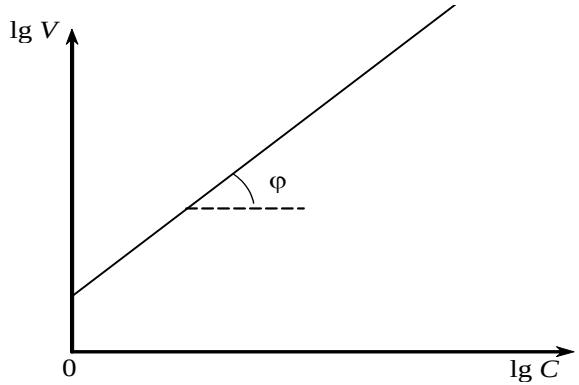


Рис. 9. *Определение порядка реакции.*

§ 2.3.2. Определение энергии активации

Прологарифмировав закон Аррениуса ([67]), получим:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}.$$

Если построить график зависимости найденных из опыта величин $\ln k$ от обратной температуры, то мы получим прямую линию (рис. 10). Отрезок, который отсекает эта прямая на оси ординат при $1/T \to 0$, равен $\ln k_0$, а тангенс угла φ наклона прямой

$$tg\varphi = -\frac{E_a}{R}. \qquad [68]$$

Из величины тангенса угла наклона прямой можно определить энергию активации.

Обратите внимание, что в данном случае необходимо использовать именно натуральные логарифмы.

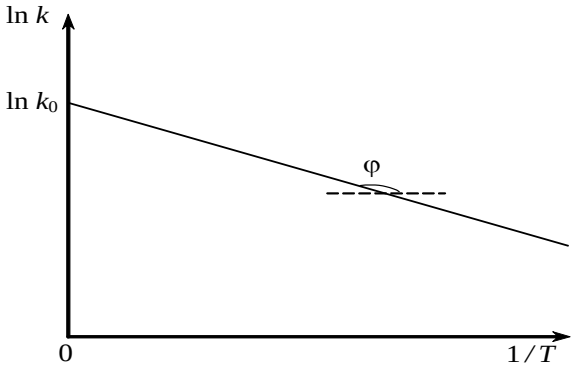


Рис. 10. *Зависимость логарифма константы скорости химической реакции от обратной температуры.*

Найти энергию активации также можно[30]., измерив скорость реакции при двух разных температурах. Отношение скоростей реакций равно отношению констант скоростей или разности их логарифмов, что позволяет исключить $\ln k_0$:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R \cdot T_2 \cdot T_1};$$
$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{\Delta T} \cdot \ln\frac{k_2}{k_1}. \qquad [69]$$

[30] Однако этот метод актуален лишь для решения задач. Обработку реальных экспериментальных данных проводят более надежным графическим способом.

§ 2.3.3. Определение константы скорости для реакции первого порядка

Примером такой реакции является радиоактивный распад атомов[31]. Для реакций первого порядка кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC. \qquad [70]$$

Роль концентрации при радиоактивном распаде играет число радиоактивных атомов N. Заменив в уравнении [70] концентрацию на число атомов и перенеся члены уравнения, включающие N, влево, а время – вправо (эта операция называется разделением переменных), получим:

$$\frac{dN}{N} = -k \cdot dt\ . \qquad [71]$$

Интегрируя уравнение [71] по времени от 0 до t и по числу атомов от N_0 до N_t, получим:

$$\int_{N_0}^{N_t} \frac{dN}{N} = \int_0^t -kdt;$$

$$\ln N_t - \ln N_0 = -k \cdot t;$$

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -k \cdot t. \qquad [72]$$

Потенцируя это уравнение, получим закон радиоактивного распада:

$$N_t = N_0 \cdot e^{-kt} \qquad [73]$$

В уравнении радиоактивного распада принято константу k обозначать буквой λ. Важной характеристикой радиоактивного изотопа является величина, называемая период полураспада $T_{1/2}$.

Периодом полураспада называется промежуток времени, за который распадается половина атомов**.**

Пусть исходное количество атомов равно N_0, тогда через промежуток времени $T_{1/2}$, $N_t = ½\, N_0$. Подставив эти данные в уравнение [72], получим:

$$\ln \frac{1/2\, N_0}{N_0} = -\lambda \cdot T_{1/2} \Rightarrow \ln 2 = \lambda \cdot T_{1/2} \Rightarrow \lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \text{ или } \lambda = \frac{0{,}693}{T_{1/2}}. \qquad [74]$$

Подчинение радиоактивного распада закономерностям 1-го порядка широко используют для определения возраста археологических находок *радиоуглеродным методом*.

[31] Радиоактивный распад не является *химической* реакцией, но подчиняется закономерностям реакций 1-го порядка. Для описания кинетики важна не природа описываемого процесса, а то, что в одном акте процесса участвует *одна* частица.

Суть метода в следующем. В верхних слоях атмосферы под действием космического излучения образуется радиоактивный изотоп углерода ^{14}C с периодом полураспада 5730 лет. Атомы ^{14}C наряду с обычным углеродом поглощаются растениями в составе CO_2 и участвует в обмене веществ организмов. Поскольку ^{14}C образуется и распадается непрерывно, то его концентрация в атмосфере постоянна (10^{-8}% по отношению к обычному углероду), а значит, содержание ^{14}C постоянно для любых живых объектов.

Когда организм погибает, обмен веществ в нем прекращается. ^{14}C продолжает распадаться, а новые его порции больше не поступают в организм. Поэтому, определив содержание ^{14}C, например, в древнем окаменелом дереве, мы можем вычислить его возраст.

Уравнение [72], записанное через разность логарифмов:

$$\ln N_t = \ln N_0 - k \cdot t,$$

представляет собой уравнение прямой в координатах $\ln N - t$. В общем случае для реакции первого порядка выполняется аналогичная зависимость $\ln C - t$. Построив соответствующий график (рис. 11), найдем значение константы скорости для реакции первого порядка, как тангенс угла наклона прямой.

На рис. 11 приведена экспоненциальная зависимость изменения концентрации реагента от времени. Эта зависимость описывается уравнением, аналогичным уравнению [73]:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt}$$

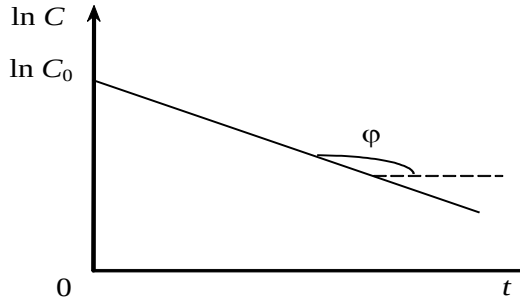


Рис. 11. *Определение константы скорости реакции первого порядка.*

§ 2.3.4. Определение константы скорости для реакции второго порядка

Реакция димеризации оксида азота (IV)

$$2NO_2 = N_2O_4$$

является реакцией второго порядка. Кинетическое уравнение этой реакции имеет следующий вид:

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC^2. \qquad [75]$$

Проведя разделение переменных и проинтегрировав обе части уравнения в тех же пределах, что и уравнение [71], получим

$$\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C_t} = -kt \qquad [76]$$

Если ввести следующие обозначения: $y = \frac{1}{C_t}$; $x = t$; $A = k$; $B = \frac{1}{C_0}$, то уравнение [76] представляет собой уравнение прямой $y = A \cdot x + B$. Отложив по оси ординат $\frac{1}{C}$, а по оси абсцисс время, построим экспериментальную прямую, аналогичную прямой, приведенной на рис. 12. Значение константы скорости для реакции 2-го порядка найдем, как тангенс угла наклона этой прямой. Наклон построенной прямой противоположен наклону прямой на рис. 11, так как при уменьшении концентрации со временем обратная ей величина возрастает.

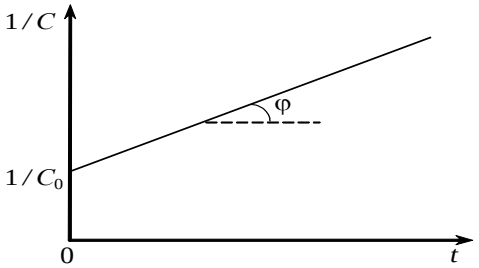


Рис. 12. *Определение константы скорости реакции 2-го порядка*

Рассматривать реакции 3-го порядка не будем. Те, кого это заинтересует, могут получить соответствующие соотношения, используя приведенный выше подход.

Из рис. 13, на котором приведены зависимости изменения концентрации от времени протекания реакции для различных порядков, видно, что наиболее резко концентрация вещества меняется со временем в реакции первого порядка, более медленно в реакции 2-го порядка и т.д. (здесь принимается, что значения констант скорости для всех порядков численно равны).

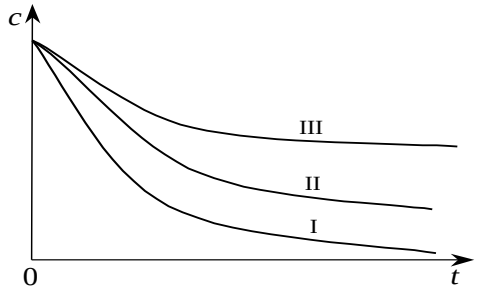


Рис. 13. *Изменение концентрации реагента в реакциях 1-го – 3-го порядков в зависимости от времени протекания реакции.*

§ 2.3.5. Размерность константы скорости

В зависимости от порядка реакции меняется и размерность константы скорости. Для реакции 1-го порядка, подставив размерность скорости и концентрации в уравнение [70], получим:

$$\left[\frac{моль}{л \cdot с}\right] = [k] \cdot \left[\frac{моль}{л}\right],$$

отсюда

$$[k] = \left[\frac{1}{с}\right].$$

По аналогии, используя уравнение [75] для реакции 2-го порядка, имеем:

$$\left[\frac{моль}{л \cdot с}\right] = [k] \cdot \left[\frac{моль}{л}\right]^2,$$

откуда получаем:

$$[k] = \left[\frac{л}{моль \cdot с}\right]$$

Методом математической индукции можно вывести размерность k для реакции n-го порядка, которая будет равна:

$$[k_n] = моль^{1-n} \cdot л^{n-1} \cdot с^{-1} \qquad [77]$$

Отсюда следует вывод, что если в задаче указана размерность константы скорости, то автоматически задан порядок реакции, и наоборот.

В размерность константы скорости всегда входит время в минус первой степени. Время может измеряться в разных единицах: секунды, минуты, часы… Поэтому возможны величины константы скорости, приведенные в $с^{-1}$, $мин^{-1}$, $час^{-1}$ и т.д.

В заключение следует указать, что разобранные закономерности справедливы для закрытых систем, в которых невозможен обмен веществом с окружающей средой и реакции протекают при постоянном объеме. Кинетика проточных систем – гораздо более сложная наука, требующая развитого математического аппарата.

После изучения § 2.3 Вы должны…

- уметь экспериментально (графически) находить порядки реакций, энергию активации, константы скорости реакций 1-го и 2-го порядка;
- знать зависимости концентрации реагента от времени для реакций 1-го и 2-го порядка и уметь пользоваться ими для расчетов;
- знать размерность констант скорости для реакций разных порядков.

Задачи с разбором

1. *Какова размерность константы скорости для реакции A + 2B = 3C?*

Для реакций, уравнение которых отражает их механизм, скорость пропорциональна концентрациям веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

$$V = k[A][B]^2.$$

Чтобы найти размерность константы скорости, вспомним, что концентрации берутся в моль/л, в размерность скорости – моль/л·с.

$$моль/л{\cdot}с = \{k\}{\cdot}(моль/л)^3;$$

$$\{k\} = \frac{моль/л \cdot с}{(моль/л)^3} = \frac{л^3 \cdot моль}{моль^3 \cdot л \cdot с} = \frac{л^2}{моль^2 \cdot с} = (л/моль)^2/с.$$

2. *Период полураспада изотопа углерода-14 составляет 5730 лет. В лабораторию принесли образец древесины, содержание углерода-14 в котором составляет 3,125% от современного уровня. Каков возраст образца древесины?*

Углеродный метод определения возраста образцов основан на предположении, что уровень радиоактивности в прошлом был таким же, как и сейчас (что, вообще говоря, неверно). В таком предположении начальное содержание ^{14}C принимаем за 100%, а сейчас оно снизилось до 3,125%. Чтобы найти число прошедших периодов полураспада x, можно составить уравнение:

$$(1/2)^x = 0{,}03125,$$

в правой части которого – доля оставшегося ^{14}C.

Но не обязательно решать степенное уравнение, чтобы ответить на вопрос задачи. Используя понятие «период полураспада», будем рассуждать: за время $T_{1/2}$ распалось 50% ^{14}C, и 50% ^{14}C осталось; через еще один промежуток $T_{1/2}$ останется половина от этого остатка: 25% исходного ^{14}C и т.д. Таким образом насчитываем, что когда содержание ^{14}C достигает 3,125%, возраст образца составляет 5 периодов полураспада: 5·5730 = 28650 лет.

3*. *Для реакции окисления CO до CO_2 на катализаторе Cr_2O_3 при температуре 315 °C получены следующие данные:*

Объем пробы CO V_{CO}, мл	*0,1*	*0,2*	*0,3*	*0,5*
Степень превращения α	*0,046*	*0,088*	*0,134*	*0,179*

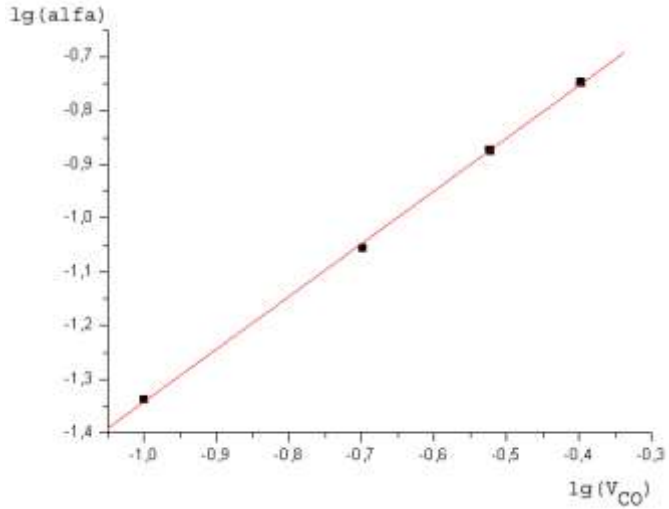
Объем пробы – величина, в условиях эксперимента пропорциональная концентрации CO. Степень превращения CO за ограниченное время – величина, пропорциональная скорости реакции.

Определить графически порядок реакции по CO.

Поскольку объем пробы и концентрация CO пропорциональны, мы можем при построении графика вместо lg C_{CO} использовать lg $V_{CO.}$ Поскольку степень превращения CO и скорость реакции пропорциональны, мы можем вместо lg V использовать lg α.

Объем пробы CO V_{CO}, мл	0,1	0,2	0,3	0,5
Степень превращения α	0,046	0,088	0,134	0,179
lg $V_{CO.}$	-1	-0,699	-0,523	-0,398
lg α	-1,337	-1,056	-0,873	-0,747

Построим график и проведем прямую через экспериментальные точки:



Найдем тангенс угла наклона прямой, равный порядку реакции по CO. Он составляет 0,98 ≈ 1.

Ответ: Реакция 1-го порядка по CO.

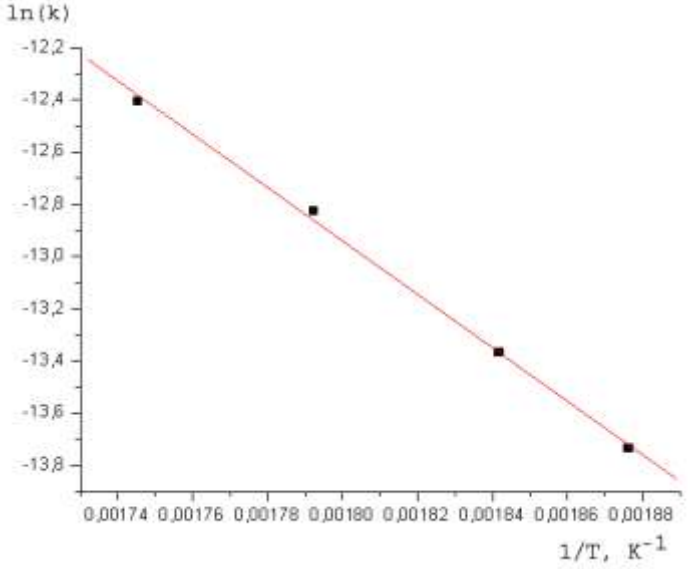
4*. *Для реакции окисления CO до CO_2 на катализаторе Cr_2O_3 получены следующие данные:*

T, °C	*260*	*270*	*285*	*300*
$k_{эфф.}$, 10^{-6} моль/(с·м^2·атм)	*1,08*	*1,56*	*2,69*	*4,10*

Определить графически значение энергии активации и предэкспоненциального множителя k_0.

Построим график в координатах Аррениуса ln $k_{эфф}$ – 1/T (не забыв перевести температуру в кельвины) и проведем прямую через экспериментальные точки.

T, °C	260	270	285	300
$k_{эфф.}$, 10^{-6} моль/(с·м^2·атм)	1,08	1,56	2,69	4,10
$1/T$, К$^{-1}$	0,00188	0,00184	0,00179	0,00175
ln $k_{эфф}$	-13,733	-13,366	-12,825	-12,403



Найдем тангенс угла наклона прямой, равный $-E_a/R$. Он составляет -10226,6. Отсюда

$$E_a = -R\cdot\mathrm{tg}\varphi = -8{,}31\cdot(-10226{,}6) = 84983 \text{ Дж/моль} \approx 85 \text{ кДж/моль}.$$

Если мы продолжим прямую до пересечения с осью ординат, то отрезок, отсекаемый ею на этой оси, будет равен ln k_0. Он составляет 5,467, отсюда

$$k_0 = e^{5{,}467} = 228.$$

Ответ: Энергия активации 85 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель 228.

5*. *Разложение антибиотика водой – реакция 1-го порядка с константой скорости 1,29 год$^{-1}$.*

А) Если раствор с начальной концентрацией $5{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л хранить 1 месяц, какова будет его конечная концентрация?

Б) Через какое время концентрация составит $1{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л?

А) Воспользуемся формулой

$$C = C_0e^{-kt}.$$

Обратите внимание, что константа скорости дана в год$^{-1}$, а в вопросе речь идет об 1 месяце. Значит, следует либо перевести величину константы скорости в мес$^{-1}$, либо перевести месяцы в годы. Подставляя численные данные в формулу, пойдем по второму пути:

$$C = 5{,}0\cdot10^{-3}\cdot e^{-1{,}29\cdot1/12} = 4{,}5\cdot10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Б) Выразим время из исходной формулы:

$$t = \frac{\ln(C_0 / C)}{k}$$

и подставим числа:

$$t = \frac{\ln(5{,}0\cdot10^{-3} / 1{,}0\cdot10^{-3})}{1{,}29} = 1{,}25 \text{ года.}$$

Ответ: $4{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л; 1,25 года.

Задачи для самостоятельного решения

1. Найдите размерность константы скорости для каждой реакции:

А) $H^+ + OH^- = H_2O$;
Б) $HBr + O_2 = HOOBr$;
В) $2NO + O_2 = 2NO_2$;
Г) $H_2S_2O_3 = S + SO_2 + H_2O$.

2. Период полураспада изотопа углерода-14 составляет 5730 лет. В лабораторию принесли образец древесины, содержание углерода-14 в котором составляет 1,5625% от современного уровня. Каков возраст образца древесины?

3*. Траву скосили и определили в ней содержание углерода-14. Оно составило $7{,}6\cdot10^{-6}$ от современного уровня. Объясните результат эксперимента.

4*. Траву скосили и определили в ней содержание углерода-14. Оно составило 376% от современного уровня. Объясните результат эксперимента.

5*. Период полураспада ^{238}U 4,5 млрд лет. Сейчас его содержание на Земле составляет $4\cdot10^{-4}$% по массе. Масса Земли $6\cdot10^{27}$ г. Сколько ^{238}U (в г) было на Земле в момент ее рождения, т.е. около 4,5 млрд лет назад?

6*. Период полураспада трития ^{3}H равен 12,3 года. Если в результате аварии на АЭС произошла утечка 48 мг трития, какое его количество еще не распадется а) через 12,3 года, б) через 61,5 года?

7*. Каков порядок реакции, если концентрация исходного вещества линейно уменьшается со временем?

8*. При изучении разложения щавелевой кислоты под воздействием концентрированной серной кислоты при 50°С получены следующие данные:

t, мин	0	120	240	420	600	900	1440
$C(H_2C_2O_4)$, М	2,50	2,10	1,77	1,36	1,05	0,65	0,31

Определите графически порядок реакции и константу скорости реакции.

9*. При кинетическом исследовании термического разложения оксида азота (V)

$$N_2O_{5\,г} \xrightarrow{t} 2NO_{2\,г} + ½\,O_{2\,г}$$

экспериментально определены следующие константы скорости реакции:

T, °C	67	87	107	117
k, c^{-1}	0,0060	0,0456	0,2820	1,4500

Определите графически энергию активации этой реакции.

Оглавление

Глава 1 2

Основы химической термодинамики 3

§ 1.1. Основные определения 3
§ 1.2. Нулевой закон (начало) термодинамики 6
§ 1.3. Первый закон (начало) термодинамики 6
§ 1.3.1. Теплота реакции и энтальпия 7
§ 1.3.2. Стандартная теплота (энтальпия) образования соединения 9
§ 1.3.3. Стандартная энтальпия сгорания 10
§ 1.3.4. Стандартная энергия (энтальпия) химической связи 10
§ 1.3.5. Стандартная энтальпия сублимации, испарения и плавления 11
§ 1.3.6. Сродство к электрону, потенциал ионизации, электроотрицательность 11
§ 1.3.7. Закон Гесса 13
§ 1.3.8. Цикл Борна-Габера 15
§ 1.3.9. Закон Кирхгофа 16
§ 1.4. Второй и третий законы (начала) термодинамики 24
§ 1.4.1. Понятие энтропии с позиций классической термодинамики 25
§ 1.4.2. Статистическая интерпретация понятия энтропии 26
§ 1.4.3. Свободная энергия Гиббса 27
§ 1.4.4. Химический потенциал 29
§ 1.4.5. Химическое равновесие 29
§ 1.4.6. Направление протекания реакций 36

Глава 2 47

Основы химической кинетики 47

§ 2.1. Скорость химической реакции 47
§ 2.2. Факторы, влияющие на скорость химической реакции 51
§ 2.2.1. Влияние природы реагентов 51
§ 2.2.2. Влияние концентрации реагентов 52
§ 2.2.3. Влияние давления 56
§ 2.2.4. Влияние поверхности соприкосновения реагентов 57
§ 2.2.5. Влияние температуры 58
§ 2.2.6. Катализ 61
§ 2.3. Экспериментальные методы определения кинетических параметров химической реакции 76
§ 2.3.1. Определение порядка реакции 76
§ 2.3.2. Определение энергии активации 77
§ 2.3.3. Определение константы скорости для реакции первого порядка 78
§ 2.3.4. Определение константы скорости для реакции второго порядка 79
§ 2.3.5. Размерность константы скорости 81

Оглавление 87

Учебное издание

КОРЕНЕВ Юрий Михайлович, профессор ФНМ МГУ
ОВЧАРЕНКО Валерий Павлович, ст. преп. химического ф-та МГУ
МОРОЗОВА Наталья Игоревна, ст. преп. СУНЦ МГУ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть III

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

Курс лекций

Художественный и технический редактор
Н.И. Морозова

Издательство ООО “МАКС Пресс”
Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.
Подписано к печати 09.04.2010 г.
Формат 60x90 1/16. Усл.печ.л. 5,5. Тираж 200 экз. Заказ № 162.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы,
МГУ им. М.В. Ломоносова, 2-й учебный корпус, 627 к.
Тел. 939-3890, 939-3891. Тел./Факс 939-3891.

Отпечатано в типографии
Специализированного учебно-научного центра
Московского Государственного университета им. М. В. Ломоносова
121357, Москва, ул. Кременчугская, 11
тел. 449-33-64
e-mail: adm@aesc.msu.ru