

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИФИ»

Е.А. АНАНЬЕВА, М.Ф. ЗВОНЧЕВСКАЯ,
Ж.С. КУЧУК, И.В. СОРОКА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
(ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА,
КИНЕТИКА, РАВНОВЕСИЕ)**

Под редакцией В.В. Сергиевского

*Рекомендовано к изданию
УМО «Ядерные физика и технологии»*

Москва 2015

УДК 544.41(075.8)

ББК 24я7

З-19

Закономерности протекания химических реакций (химическая термодинамика, кинетика, равновесие): Учебное пособие по курсу общей химии /Е.А.Ананьева, М.Ф.Звончевская, Ж.С.Кучук, И.В.Сорока; под ред. В.В. Сергиевского. М.: НИЯУ МИФИ, 2015.- 96 с.

Пособие составлено в соответствии с программой курса общей химии.

Предназначено в помощь студентам первого курса университета.

В каждом из разделов приведены основные понятия и определения, варианты упражнений, примеры решения типовых задач и вопросы для самоконтроля.

Рецензент: заведующий кафедрой химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева, проф., д-р хим. наук, И.Х. Аветисов

Пособие подготовлено в рамках ПСР

ISBN 978-5-7262-2205-9

© Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 2015

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, НАЗВАНИЯ, ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЙ

$\nu_A A_{(тв)} + \nu_B B_{(г)} \rightleftharpoons \nu_C C_{(тв)} + \nu_D D_{(г)}$ – обобщенная запись уравнения химической реакции (с указанием состояния реагентов: г, ж, тв, р-р).

$\nu_A A_{(тв)} + \nu_B B_{(г)} \rightleftharpoons \nu_C C_{(р-р)} + \nu_D D_{(тв)} + \bar{Q}$ – обобщенная запись термохимического уравнения

$\nu_A A_{(тв)} + \nu_B B_{(г)} \rightleftharpoons \nu_C C_{(тв)} + \nu_D D_{(г)}$; $\Delta H = \dots$ – обобщенная запись термодинамического уравнения

г – газообразное состояние вещества

ж – жидкое состояние чистого вещества

кр(тв) – кристаллическое (твердое) состояние вещества

р-р – раствор

A – работа, кДж

a – активность, моль/л

$a = \nu C$ – активность неэлектролита при молярном выражении концентрации в моль/л

$a_m = \gamma C_m$ – активность неэлектролита при моляльном выражении концентрации в моль/кг растворителя

$a = Xf$ – активность неэлектролита при выражении концентрации в мольных долях

$a = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} C^{\nu} y_{\pm}^{\nu}$ – активность электролита при выражении концентрации в моль/л

$a_m = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} C_m^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu}$ – активность электролита при выражении концентрации в моль/кг

$a_f = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} X^{\nu} f_{\pm}^{\nu}$ – активность электролита при выражении концентрации в мольных долях

$C, [A]$ – концентрация, моль/л (молярность)

C_m – концентрация, моль/кг растворителя (моляльность)

D – коэффициент распределения

E_a – энергия активации, кДж/моль

E – энергия связи, кДж/моль

$E_{ср}$ – сродство к электрону, кДж/моль

f	– рациональный коэффициент активности неэлектролита при выражении концентрации в мольных долях
f_{\pm}	– средний ионный коэффициент активности электролита при выражении концентрации в мольных долях
G	– энергия Гиббса, кДж
$G_{\text{обр}}^0$	– стандартная энергия Гиббса образования вещества, кДж/моль
H	– энтальпия, кДж
I	– потенциал ионизации, кДж/моль
K_C, K_P, K_x, K_{C_m}	– концентрационные константы равновесия
K_a	– термодинамическая константа равновесия
$K_{\text{распр}}$	– константа распределения
k	– константа скорости химической реакции
n	– порядок реакции
P	– общее давление в системе, атм
p_i	– парциальное давление i -го компонента системы, атм
P	– стерический фактор (уравнение 3.13)
Q	– теплота, кДж
Q_p	– термодинамический изобарный тепловой эффект, кДж
Q_V	– термодинамический изохорный тепловой эффект, кДж
\overline{Q}_p	– термохимический изобарный тепловой эффект, кДж
\overline{Q}_V	– термохимический изохорный тепловой эффект, кДж
R	– универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль · К); 0,0821 л · атм/(моль · К)
S	– энтропия, Дж/К
S^0	– стандартная энтропия, Дж/(моль · К)
T	– абсолютная температура, К
U	– внутренняя энергия, кДж
U_0	– энергия кристаллической решетки, кДж/моль
V	– объем
v	– скорость реакции
W	– термодинамическая вероятность
X	– мольная доля

- y – коэффициент активности неэлектролита при выражении концентрации в моль/л
- y_{\pm} – средний ионный коэффициент активности электролита при выражении концентрации в моль/л
- γ – коэффициент активности неэлектролита при выражении концентрации в моль/кг растворителя
- γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности электролита при выражении концентрации в моль/кг растворителя
- γ – температурный коэффициент Вант Гоффа
- Δ (дельта) – изменение параметра
- $\Delta \nu_{\text{газ}}$ – изменение числа молей газообразных веществ в реакции, Моль
- ΔH – изменение энтальпии, кДж
- $\Delta H_{\text{обр}}^0$ – изменение стандартной энтальпии при образовании данного вещества из простых веществ (теплота образования), кДж/моль
- ΔH^0 – изменение стандартной энтальпии реакции, кДж
- $\Delta G_{\text{обр}}^0$ – изменение стандартной энергии Гиббса при образовании данного вещества из простых веществ, кДж/моль
- ΔG – изменение энергии Гиббса химической реакции, кДж
- ΔG^0 – изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции, кДж
- ΔS^0 – изменение стандартной энтропии химической реакции, Дж/К
- μ – химический потенциал
- ν – количество вещества (стехиометрический коэффициент), Моль
- τ – время протекания химической реакции
- $\tau_{1/2}$ – время полупревращения (период полураспада)

ВВЕДЕНИЕ

Химические процессы используют для производства электроэнергии, металлов, материалов и множества других практически важных веществ. Реализацию химико-технологических процессов осуществляют только после их исследований методами термодинамики и кинетики. Средствами термодинамики оценивают условия, обеспечивающие принципиальную возможность протекания химических реакций и равновесные составы образующихся смесей. Термодинамические оценки не позволяют сделать какие-либо выводы о возможности реализации процессов в реальном масштабе времени. Поэтому методами химической кинетики изучают механизмы реакций, которые позволяют выбрать из обширного арсенала средств адекватные методы управления скоростью процессов.

В соответствующем разделе химии – химической термодинамике – положения и законы общей термодинамики преобразованы для изучения химических явлений. Закон сохранения энергии в химии используют для поиска ответов на следующие вопросы: 1) в каких случаях (условиях) возможно самопроизвольное протекание процесса; 2) каков равновесный состав реакционной смеси в зависимости от исходного состава и параметров состояния: температуры и давления. Именно в химической термодинамике было экспериментально обосновано существование функций состояния, то есть функций, которые не зависят от пути процесса, а определяются только начальным и конечным состоянием систем. На их основе обобщен значительный экспериментальный материал, обеспечивающий глубокое понимание химического равновесия.

Сегодня химическая кинетика как хорошо формализованная наука о скорости и механизмах реакций широко используется в различных областях знания (закономерности радиоактивного распада, теория горения и взрыва, физическая химия атмосферы). Знание кинетических параметров позволяет совершенствовать известные и разрабатывать новые технологические процессы, обеспечивает основу для автоматизированного управления.

1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Большинство химических элементов в природе существует не в виде свободных атомов, а в виде устойчивых химических соединений. Причиной самопроизвольного образования соединений из атомов является стремление систем к состоянию с минимумом энергии.

Химическое превращение есть качественный скачок, при котором исчезают одни вещества и образуются другие. Происходящая при этом перестройка электронных структур атомов, ионов и молекул сопровождается выделением или поглощением тепла, света, электричества и т.п., т.е. превращением химической энергии в иные виды энергии. Подобные превращения одних форм энергии в другие изучает термодинамика.

Химическая термодинамика использует законы общей термодинамики для изучения закономерностей протекания химических процессов. Она *исследует энергетические изменения, сопровождающие превращения веществ, и позволяет определить принципиальную возможность самопроизвольного протекания процессов, а также степень превращения исходных веществ в продукты.*

В химической термодинамике отдельное вещество или несколько веществ, взаимодействующих между собой и условно обособленных от внешней среды, рассматриваются как термодинамическая система. Состояние термодинамической системы зависит от ряда переменных: давления, объема, температуры, массы, энергии. Состояние термодинамической системы и происходящие в ней физические и химические изменения принято характеризовать с помощью функций состояния. Среди функций состояния важное значение имеют внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S и энергия Гиббса G .

Абсолютные значения внутренней энергии, энтальпии и энергии Гиббса определить невозможно, однако для применения химической термодинамики к изучению химических процессов достаточно знать изменение этих функций при переходе термодинамической системы из одного (исходного) состояния в другое (конеч-

ное), т.е. ΔU , ΔH , ΔG . Для краткости слово «изменение» часто опускают, но при этом оно всегда подразумевается.

Из математики известно, что *функция состояния не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы*. Впервые существование таких функций было установлено по экспериментальным данным при изучении тепловых эффектов химических реакций.

1.1. Тепловой эффект реакции

Термохимия изучает тепловые эффекты различных процессов: химических реакций, фазовых переходов (плавление, испарение, возгонка), растворения, гидратации и др.

Тепловой эффект химической реакции – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании процесса и при условии, что единственной работой является работа расширения, а температура исходных веществ равна температуре продуктов реакции. В качестве единиц измерения теплового эффекта (Q) используют джоуль (Дж) и калорию (кал). При этом $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

Термохимия основана на законе сохранения энергии, который для рассматриваемых систем может быть записан в виде $Q = \Delta U + A$. Такая запись означает, что сумма изменения внутренней энергии химической системы ΔU и совершенной системой (или над ней) работы A равна сообщенной ей (или выделенной ею) теплоте Q .

Внутренняя энергия химической системы включает в себя все виды энергии: энергию движения молекул, атомов, ядер, электронов и т.д., энергию взаимодействия этих частиц друг с другом, т.е. энергию, заключенную в межмолекулярных и химических связях, внутроядерную и другие виды энергий, кроме кинетической энергии системы в целом и потенциальной энергии ее положения. При химических превращениях ядерная составляющая остается постоянной. Из самого определения понятия «внутренняя энергия» можно заключить, что в настоящее время пока еще нет возможности определить абсолютную величину

внутренней энергии системы, так как известны не все виды частиц и энергий. Однако для применения понятия «внутренняя энергия» достаточно определять изменение этого параметра, т.е. ΔU .

Почти все химические реакции протекают или при постоянном давлении (например, в открытом сосуде) или при постоянном объеме (например, в автоклаве). Процессы, протекающие при $p = \text{const}$, называются изобарными, а при $V = \text{const}$ – изохорными.

Если система не совершает никакой работы, кроме работы против внешнего давления, связанной с изменением объема при $p = \text{const}$, то

$$Q = \Delta U + p\Delta V. \quad (1.1)$$

Для изохорного процесса ($\Delta V = 0$)

$$Q_V = \Delta U, \quad (1.2)$$

т.е. изохорный тепловой эффект реакции Q_V равен изменению внутренней энергии.

Для изобарного процесса при условии $\Delta V \neq 0$, $p = \text{const}$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H, \quad (1.3)$$

т.е. изобарный тепловой эффект реакции Q_p равен изменению энтальпии.

Энтальпия – это сумма внутренней энергии системы и работы расширения или сжатия системы ($p\Delta V$). Таким образом, разность между изобарным Q_p и изохорным Q_V тепловыми эффектами процесса зависит от изменения объема при переходе системы из начального состояния в конечное. Если же $\Delta V = 0$, то $\Delta H = \Delta U$. Так, для процесса



$$\begin{aligned} \Delta V &= \sum v_i V_i (\text{продукты}) - \sum v_i V_i (\text{исходные вещества}) = \\ &= (v_C V_C + v_D V_D) - (v_A V_A + v_B V_B), \end{aligned}$$

где A, B, C, D – химические компоненты системы (исходные вещества и продукты); v_i – стехиометрический коэффициент i -го компонента; V_i – мольный объем i -го компонента.

Для твердых и жидких веществ изменение объема ΔV обычно очень мало, и при расчетах, не требующих большой точности, этой величиной можно пренебречь. Следовательно, приближенно можно считать, что для процессов, протекающих в конденсированных системах, ΔH равно ΔU и $Q_p = Q_v$. В процессах, связанных с образованием или исчезновением газообразной фазы (например, парообразование, конденсация, химическая реакция с участием газообразных веществ и т.п.), изменение объема может быть значительным и должно учитываться; при этом ΔH не равно ΔU . Если к пару или газу применимо уравнение состояния идеального газа, то

$$p\Delta V = \Delta v_{\text{газ}}RT, \quad (1.5)$$

$$\Delta v_{\text{газ}} = \sum v_{\text{газ}}(\text{продукты}) - \sum v_{\text{газ}}(\text{исходные вещества}). \quad (1.6)$$

Из уравнений (1.3) и (1.5) найдем:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta v_{\text{газ}}RT. \quad (1.7)$$

Изменение числа молей конденсированных (твердых и жидких) веществ в реакции при расчете ΔV не учитывается.

В экзотермических реакциях теплота выделяется, т.е. уменьшается энтальпия или внутренняя энергия системы, и значения ΔH и ΔU для них отрицательны. В эндотермических реакциях теплота поглощается, т.е. H и U системы возрастают, а ΔH и ΔU имеют положительное значение.

Тепловые эффекты процессов, обозначаемые ΔH , ΔU или Q_p , Q_v принято называть термодинамическими. Наряду с термодинамическими тепловыми эффектами часто используют термохимические, которые обозначают, соответственно, \bar{Q}_p и \bar{Q}_v . Знаки термодинамического и термохимического тепловых эффектов противоположны:

$$\Delta H = Q_p = -\bar{Q}_p, \quad (1.8)$$

$$\Delta U = Q_v = -\bar{Q}_v. \quad (1.9)$$

Для экспериментального измерения теплового эффекта реакции используется калориметр. Простейший калориметр состоит из двух сосудов, вставленных один в другой, между которыми находится теплоноситель (например, вода). От реакционного сосуда теплота

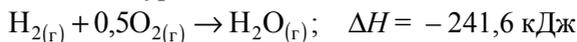
передается теплоносителю, в который помещен термометр. Количество теплоты рассчитывается как произведение теплоемкости системы (теплоносителя и калориметра) на изменение температуры. Если реакционный сосуд не закрыт ($p = \text{const}$), то измеряется изобарный тепловой эффект ΔH , если же реакционный сосуд герметично закрыт ($V = \text{const}$), то измеряется изохорный тепловой эффект ΔU . На практике чаще используется изобарный тепловой эффект, т.е. изменение энтальпии реакции.

В химической термодинамике реакции представляют в виде термодинамических или термохимических уравнений, т.е. в виде уравнений реакций, в которых указывают агрегатное состояние каждого компонента, а также тепловой эффект (в термодинамических уравнениях ΔH , а в термохимических \bar{Q}).

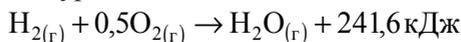
Упражнение 1.1. При взаимодействии газообразных водорода и кислорода с образованием одного моля газообразной воды выделяется 241,6 кДж. Представьте данную реакцию в виде термодинамического и термохимического уравнений, а также сравните величины Q_p и Q_v .

Решение.

Термодинамическое уравнение:

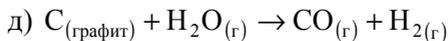
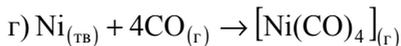
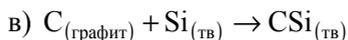
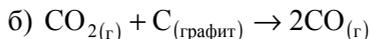
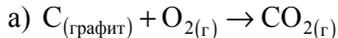


Термохимическое уравнение:



Реакция идет с уменьшением числа молей газообразных веществ. В соответствии с уравнением (1.6) $\Delta v_{\text{газ}} = -0,5$, следовательно, согласно уравнению (1.7), $\Delta H < \Delta U$ или $Q_p < Q_v$.

Упражнение 1.2. Сравните ΔH и ΔU для реакций:



Решение.

а) $\Delta \nu_{\text{газ}} = 0; \quad \Delta H = \Delta U$

б) $\Delta \nu_{\text{газ}} = 1; \quad \Delta H > \Delta U$

в) $\Delta \nu_{\text{газ}} = 0; \quad \Delta H = \Delta U$

г) $\Delta \nu_{\text{газ}} = -3; \quad \Delta H < \Delta U$

д) $\Delta \nu_{\text{газ}} = 1; \quad \Delta H > \Delta U$

1.2. Стандартная энтальпия образования

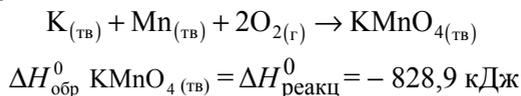
Тепловые эффекты реакций (чаще всего ΔH) определяют как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов. Абсолютное значение энтальпии недоступно для измерения, поэтому необходимо выбрать условную точку ее отсчета. **Принято, что энтальпии образования простых веществ в их наиболее устойчивых формах** (например $\text{O}_{2(\text{г})}$, $\text{Cl}_{2(\text{г})}$, $\text{Br}_{2(\text{г})}$, $\text{I}_{2(\text{тв})}$, $\text{Zr}_{(\text{тв})}$, $\text{Hg}_{(\text{ж})}$, $\text{C}_{(\text{графит})}$, **а также гидратированного протона H^+ в водном растворе при стандартных условиях равны нулю.** Стандартные условия – это давление, равное 1 атм; температура, равная чаще всего 25 °С (298 К); количество чистого вещества 1 моль; концентрация раствора 1 моль/л.

Стандартная энтальпия образования химического соединения есть тепловой эффект реакции образования одного моля этого соединения из простых веществ в их наиболее устойчивой при стандартных условиях форме. Стандартные энтальпии образования часто называют теплотами образования и обозначают $\Delta H_{\text{обр}}^0$. Значения $\Delta H_{\text{обр}}^0$ (кДж/моль) различных соединений в твердом, жидком и газообразном состояниях, а также ионов в водном растворе приведены в справочной литературе [9].

Упражнение 1.3. Стандартная энтальпия образования KMnO_4 составляет – 828,9 кДж/моль. Приведите уравнение реакции образования этого соединения из простых веществ в их устойчивой при стандартных условиях форме и укажите, чему равен изобарный тепловой эффект этой реакции $\Delta H_{\text{реакц}}^0$.

Решение.

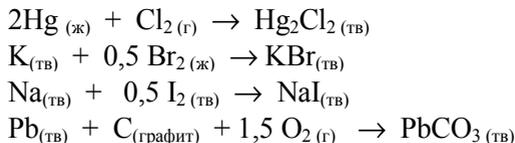
Уравнение реакции:



Упражнение 1.4. Приведите уравнения реакций образования

$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{ТВ})}$, $\text{KBr}_{(\text{ТВ})}$, $\text{NaI}_{(\text{ТВ})}$, $\text{PbCO}_{3(\text{ТВ})}$ из простых веществ.

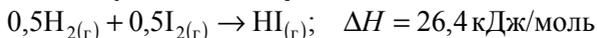
Решение.



Стандартные энтальпии образования соединений зависят от положения элементов, составляющих данное соединение, в таблице Д.И. Менделеева. Эта термодинамическая характеристика для однотипных соединений всех элементов таблицы проявляет периодичность, как и другие термодинамические и физико-химические свойства. Чтобы выявить периодичность в изменении $\Delta H_{\text{обр}}^0$ однотипных веществ, нужно брать значения энтальпий для веществ в одинаковом агрегатном состоянии.

Определенные закономерности изменения $\Delta H_{\text{обр}}^0$ прослеживаются для однотипных соединений элементов как по вертикали, т.е. в группах периодической системы, так и по горизонтали, т.е. в периодах. Так, в ряду газообразных галогенидов водорода $\text{HI} - \text{HBr} - \text{HCl} - \text{HF}$ наблюдается рост $\Delta H_{\text{обр}}^0$. Данную закономерность легко понять, сопоставив значения $\Delta H_{\text{обр}}^0$ соединений с электроотрицательностью атомов.

Атомы водорода и йода имеют приблизительно одинаковую электроотрицательность. В молекуле HI связь слабополярная, не сильно отличается от ковалентных неполярных связей в исходных молекулах H_2 и I_2 . Энергия связи $\text{H} - \text{I}$ близка к среднему значению энергии связи $\text{H} - \text{H}$ и $\text{I} - \text{I}$, и, как следствие этого, энтальпия образования HI из простых молекул невелика:



Молекулы других галогенидов водорода имеют большее значение разности электроотрицательностей атомов и большую долю ионности связей. Энергия связи в них сильнее отличается от среднего значения энергии связи в исходных молекулах, поэтому при образовании HBr , HCl , HF выделяется больше теплоты (табл. 1.1).

Таблица 1.1.

Соединение	$\text{HI}_{(\text{газ})}$	$\text{HBr}_{(\text{газ})}$	$\text{HCl}_{(\text{газ})}$	$\text{HF}_{(\text{газ})}$
Разность электроотрицательностей атомов (по Полингу)	0,4	0,7	0,8	1,7
$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	26,4	-36,4	-92,3	-273,3

Данные таблицы показывают, *что чем больше разность электроотрицательностей атомов, тем прочнее связь между ними, тем больше теплоты выделяется при образовании этой связи.*

1.3. Термохимические расчеты

В основе термохимических расчетов лежат два закона термодинамики и вытекающие из них следствия.

Закон Лавуазье, Лапласа (1780 г.). Тепловой эффект образования химического соединения равен, но обратен по знаку тепловому эффекту его разложения, т.е. $\Delta H_{\text{обр}} = -\Delta H_{\text{разл}}$.

Закон Гесса (1840 г.). Тепловой эффект реакции при $p = \text{const}$ или при $V = \text{const}$ зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода из начального в конечное состояние (рис.1.1)

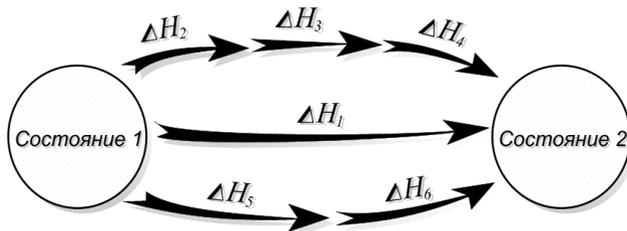


Рис.1.1. Пути перехода системы из состояния 1 в состояние 2. $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6$

Из этих законов вытекают следствия:

а) с целью нахождения тепловых эффектов процессов термодинамические уравнения (с ΔH или ΔU) и термохимические уравнения (с \bar{Q}_p или \bar{Q}_v) можно складывать, вычитать, умножать или делить на целые или дробные числа и переписывать их в обратном направлении, соблюдая правило знаков, как и обычные алгебраические уравнения;

б) энтальпия (тепловой эффект) химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Так для реакции: $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$

$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = \nu_C \Delta H_{\text{обр}}^0(C) + \nu_D \Delta H_{\text{обр}}^0(D) - \nu_A \Delta H_{\text{обр}}^0(A) - \nu_B \Delta H_{\text{обр}}^0(B)$$

$$\Delta H_{\text{реакц}}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{\text{обр } i}^0(\text{продукты}) - \sum \nu_j \Delta H_{\text{обр } j}^0(\text{исх. вещества}) \quad (1.10)$$

Упражнение 1.5. Используя следующие термодинамические уравнения, рассчитайте стандартную энтальпию образования вещества $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{тв})$, $\Delta H_{\text{обр}, 298}^0$:

- $\text{Ca}(\text{тв}) + 2\text{H}_{(\text{р-р})}^+ \rightarrow \text{Ca}_{(\text{р-р})}^{2+} + \text{H}_{2(\text{г})}$; $\Delta H_1^0 = -542,7 \text{ кДж}$
- $1,5 \text{H}_{2(\text{г})} + \text{P}_{(\text{белый})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_{(\text{р-р})}^+ + \text{H}_2\text{PO}_{4(\text{р-р})}^-$; $\Delta H_2^0 = -1296,3 \text{ кДж}$
- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{тв}) \rightarrow \text{Ca}_{(\text{р-р})}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_{4(\text{р-р})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; $\Delta H_3^0 = -12,8 \text{ кДж}$
- $\text{H}_{2(\text{г})} + 0,5 \text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; $\Delta H_4^0 = -285,8 \text{ кДж}$

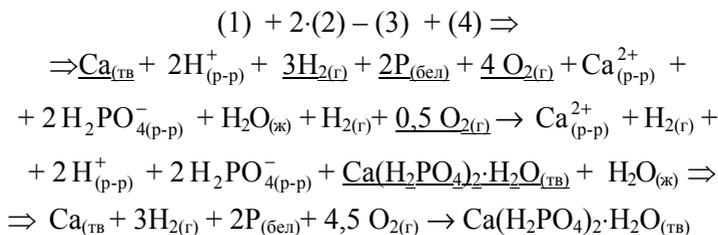
Решение.

1. Составляем уравнение реакции, тепловой эффект которой необходимо определить. В данном случае – это уравнение реакции образования одного моля сложного вещества $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{тв})$ из простых веществ, взятых в их устойчивой форме при стандартных условиях:



Тепловой эффект этой реакции есть стандартная энтальпия образования вещества, т.е. $\Delta H_{\text{реакц}}^0 = \Delta H_{\text{обр}, 298}^0 \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{тв})$.

2. Чтобы получить искомое уравнение, согласно закону Гесса, комбинируем четыре заданных уравнения следующим образом:



3. Чтобы найти ΔH^0 искомой реакции, комбинируем тепловые эффекты ΔH^0 заданных четырех реакций:

$$\begin{aligned}
\Delta H_{\text{реакц}}^0 &= \Delta H_1^0 + 2\Delta H_2^0 - \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 = \\
&= -542,7 + 2(-1296,3) + 12,8 - 285,8 = -3408,3 \text{ кДж.}
\end{aligned}$$

Полученный тепловой эффект реакции и есть стандартная энтальпия образования 1 моль $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$:

$$\Delta H_{\text{обр},298}^0 \text{ Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})} = -3408,3 \text{ кДж/моль}$$

Упражнение 1.6. Рассчитайте ΔH^0 реакции, если теплоты образования Al_2O_3 , SO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ соответственно равны $-1675,7$; $-395,8$; $-3441,8$ кДж/моль, и определите, какая это реакция (экзо- или эндотермическая): $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 3\text{SO}_{3(\text{г})} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{тв})}$

Решение.

$$\begin{aligned}
\Delta H_{\text{реакц}}^0 &= \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 3\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{ SO}_3 = \\
&= -3441,8 - (-1675,7) - 3(-395,8) = -578,7 \text{ кДж.}
\end{aligned}$$

Так как $\Delta H < 0$, то данная реакция экзотермическая.

Если стехиометрический коэффициент хотя бы одного из компонентов реакции не равен единице, то единицей измерения ΔH является кДж.

При расчете тепловых эффектов химических реакций, протекающих в водных растворах, следует учитывать электролитическую диссоциацию химических соединений. Для тех соединений, которые диссоциируют в растворе, в расчетах используются $\Delta H_{\text{обр}}^0$ соответствующих ионов, а для тех, которые не диссоциируют, $\Delta H_{\text{обр}}^0$ молекул. **Расчет ΔH^0 реакций, протекающих в водных растворах, проводится по ионно-молекулярной форме уравнения.**

Упражнение 1.7. Определить ΔH^0 реакции, протекающей в растворе при 25 °С:



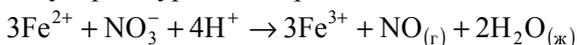
Стандартные теплоты образования компонентов реакции $\Delta H_{\text{обр}}^0$ приведены в таблице 1.2.:

Таблица 1.2.

Компонент реакции	$\text{Fe}_{(p-p)}^{2+}$	$\text{Fe}_{(p-p)}^{3+}$	$\text{NO}_{3(p-p)}^-$	$\text{NO}_{(r)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
$\Delta H_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	- 87,9	- 47,4	- 206,6	90,4	- 285,8

Решение.

Ионно-молекулярное уравнение реакции имеет вид:



Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реак}}^0 &= 3\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{Fe}^{3+} + \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{NO}_{(r)} + 2\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(ж)} - \\ &- 3\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{Fe}^{2+} - \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{NO}_3^- = - 154,0 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

1.4. Энергия химической связи

Значения теплот образования, возгонки, диссоциации и других энергетических эффектов используются для определения энергии межатомных и межмолекулярных связей.

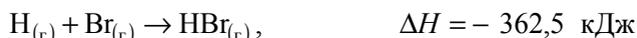
За энергию связи между атомами в двухатомной молекуле принимают энтальпию диссоциации моля этого вещества на газообразные атомы (табл. 1.3.).

Таблица 1.3.

Процесс диссоциации двухатомных молекул на атомы	Энтальпия диссоциации $\Delta H_{\text{дис}}$, кДж/моль	Энергия связи E , кДж/моль
$\text{N}_{2(r)} \rightarrow 2\text{N}_{(r)}$	945,0	$E_{\text{N-N}} = 945,0$
$\text{HCl}_{(r)} \rightarrow \text{H}_{(r)} + \text{Cl}_{(r)}$	427,6	$E_{\text{H-Cl}} = 427,6$
$\text{HF}_{(r)} \rightarrow \text{H}_{(r)} + \text{F}_{(r)}$	566,3	$E_{\text{H-F}} = 566,3$

$\text{HBr}_{(r)} \rightarrow \text{H}_{(r)} + \text{Br}_{(r)}$	362,5	$E_{\text{H-Br}} = 362,5$
---	-------	---------------------------

При образовании моля двухатомных молекул из газообразных атомов выделяется точно такое же количество энергии:



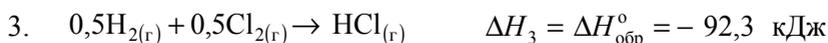
Следует различать ΔH образования HCl , HF , HBr и др. из газообразных атомов и $\Delta H_{\text{обр}}^0$ этих же соединений из простых веществ:



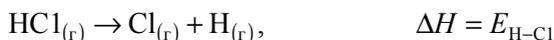
Упражнение 1.8. Рассчитайте энергию связи $E_{\text{H-Cl}}$ в молекуле $\text{HCl}_{(r)}$ по известной теплоте образования HCl ($\Delta H_{\text{обр}}^0 = -92,3 \text{ кДж/моль}$), энергиям диссоциации молекул $\text{H}_{2(r)}$ ($\Delta H_1 = 432,2 \text{ кДж/моль}$) и $\text{Cl}_{2(r)}$ ($\Delta H_2 = 238,4 \text{ кДж/моль}$) на атомы.

Решение.

Представим исходные данные в виде следующих термодинамических уравнений:



Энергия химической связи в двухатомной молекуле $\text{HCl}_{(r)}$ равна энтальпии диссоциации моля HCl на газообразные атомы. Запишем уравнение этой реакции, а ее тепловой эффект определим, воспользовавшись законом Гесса:



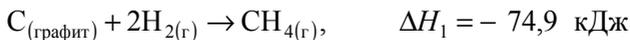
Искомое термодинамическое уравнение получим следующей комбинацией трех заданных термодинамических уравнений:

$$0,5(1) + 0,5(2) - (3).$$

$$\text{Отсюда } \Delta H = E_{\text{H-C1}} = 0,5\Delta H_1 + 0,5\Delta H_2 - \Delta H_3 = 427,6 \text{ кДж /моль.}$$

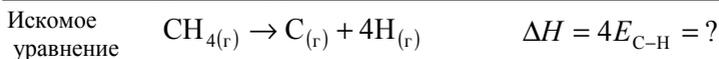
Если молекула содержит более одной однотипной связи (например, H_2O , NH_3 , CH_4), то энергии разрыва первой и второй связей не равны. Это вызвано тем, что энтальпия диссоциации, кроме энергии отрыва одного атома от молекулы, включает также изменение энтальпии, обусловленное геометрическим перестроением оставшихся связей и соответствующим изменением распределения электронов по уровням и подуровням. В таких случаях рассчитывают среднее значение энергии одной связи, т.е. величину ΔH реакции атомизации одного моля газообразного вещества делят на количество связей.

Упражнение 1.9. Рассчитайте среднее значение энергии связи в молекуле метана $E_{\text{C-H}}$ на основании следующих данных:



Решение.

Первое уравнение записываем в обратном направлении и меняем знак энтальпии на противоположный. Суммируем три уравнения и получаем искомое уравнение:



$$E_{\text{C-H}} = \frac{\Delta H}{4} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3}{4} = 413,5 \text{ кДж/моль.}$$

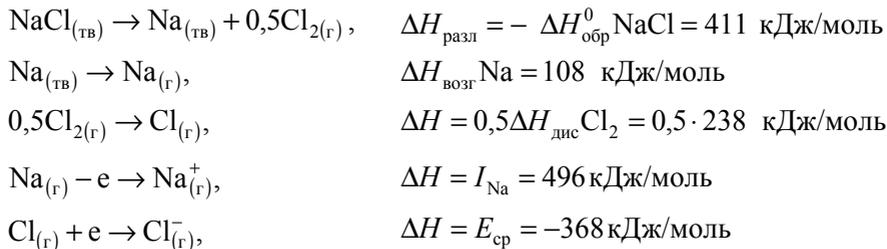
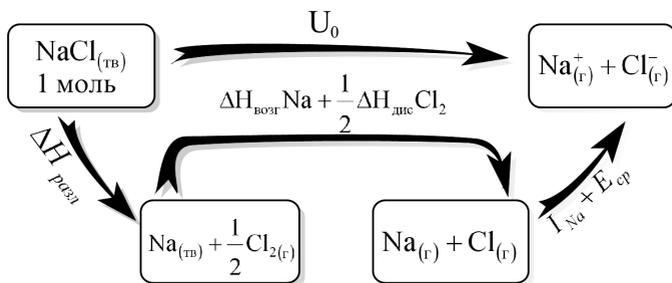
Энергия связи ионного соединения, находящегося в твердом состоянии, характеризуется энергией его кристаллической решетки, т.е. энергией образования одного моля кристалла из изолированных газообразных ионов, например $\text{Na}_{(\text{г})}^+$ и $\text{Cl}_{(\text{г})}^-$.

Энергию кристаллической решетки (U_0) рассчитывают, используя табличные данные энтальпии образования кристалла ($\Delta H_{\text{обр}}^0$) из простых веществ, затраты энергии на фазовый переход ($\Delta H_{\text{возг}}$) и на разрушение (диссоциацию) структуры простого вещества на атомы ($E_{\text{дисс}}$), а также на перевод его атомов в ионы (потенциал ионизации I и сродство атома к электрону E_{cp}). Такой метод расчета называется расчетом по циклу Борна – Габера.

Упражнение 1.10. Рассчитайте энергию кристаллической решетки $\text{NaCl}_{(\text{тв})}$ по циклу Борна – Габера, если:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{NaCl} &= -411 \text{ кДж/моль}; & \Delta H_{\text{возг}} \text{Na} &= 108 \text{ кДж/моль} \\ \Delta H_{\text{дис}} \text{Cl}_2 &= 238 \text{ кДж/моль}; & I_{\text{Na}} &= 496 \text{ кДж/моль} \\ E_{\text{cp}} &= -368 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Решение.



Согласно закону Гесса,

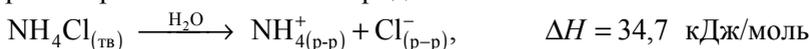
$$U_0 = \Delta H_{\text{разл}} + \Delta H_{\text{возг}} \text{Na} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дис}} \text{Cl}_2 + I + E_{\text{ср}} = \\ = 411 + 108 + \frac{1}{2} 238 + 496 - 368 = 765 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартные теплоты образования веществ позволяют проводить оценку **пожаро- и взрывоопасности веществ**. Действительно, вещества, реакция которых с кислородом сопровождается большим тепловыделением, пожароопасны. Вещества, у которых стандартная теплота образования $\Delta H_{\text{обр}}^0$ является большой положительной величиной, неустойчивы и, следовательно, взрывоопасны. Известно, что к взрывоопасным веществам относятся, например:

азотистая кислота ($\Delta H_{\text{обр}}^0 = +264 \text{ кДж/моль}$),
нитроглицерин ($\Delta H_{\text{обр}}^0 = +1430 \text{ кДж/моль}$);
тринитротолуол ($\Delta H_{\text{обр}}^0 = +980 \text{ кДж/моль}$) и др.

Термохимические расчеты показывают, что более 90% реакций идут с выделением теплоты, т.е. с уменьшением энтальпии. Следовательно, сумма энергий связи в молекулах продуктов реакции оказывается выше энергий связи в молекулах исходных веществ. Это подтверждает тот факт, что реакция проходит в направлении увеличения устойчивости системы: чем прочнее связи в веществах, тем ниже энергетический запас системы.

Ряд процессов протекает с поглощением тепла, например растворение кристаллического хлорида аммония:



Итак, среди реальных химических процессов есть процессы, которые сопровождаются как выделением, так и поглощением теплоты, а также процессы, не сопровождающиеся тепловым эффектом, т.е. $\Delta H_{\text{реакц}} = 0$. Следовательно, по величине и знаку $\Delta H_{\text{реакц}}$ в общем случае нельзя судить о возможности самопроизвольного протекания реакции.

Величина теплового эффекта (энтальпии) очень слабо зависит от температуры, но сильно зависит от природы процесса. Для ни-

жеприведенных процессов её величина лежит в следующих пределах:

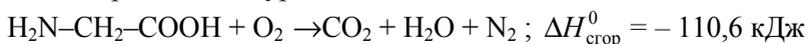
ΔH фазовых переходов – от единиц до десятков кДж/моль,

ΔH растворения – десятки кДж/моль,

ΔH образования веществ – от единиц до тысяч кДж/моль.

ΔH сгорания органических веществ – от тысяч до десятков и сотен тысяч кДж/моль.

Любопытно, что тепловые эффекты сгорания веществ используют для характеристики энергетической ценности пищевых продуктов или, как принято говорить, их калорийности. Источником энергии в любой пище являются три ее основные компонента: белки, жиры и углеводы. Для экспериментального определения калорийности пищевого продукта его образец известной массы сжигают в специальном калориметре и определяют выделившееся при этом количество теплоты. В процессе сгорания большинство химических элементов окисляются до высших оксидов, а азот переходит в устойчивую форму молекулярного азота N_2 . Например, сгорание глицина, протекает по уравнению:



В таблице 1.4. приведены сведения об энергетическом содержании (калорийности) некоторых распространенных пищевых продуктов.

Таблица 1.4.

Пищевой продукт	Калорийность	
	кДж/г	ккал/г
Сливочное масло	30,41	7,40
Сахар	16,80	3,94
Мясо (говяжье)	11,07	2,66
Хлеб белый	9,91	2,33
Яйца	6,12	1,47
Картофель	3,69	0,86
Яблоки	1,96	0,46
Пиво	1,29	0,31

Энергия, поглощенная человеком с пищей, расходуется для осуществления химических превращений в организме, для поддержания определенной температуры тела и для выполнения мышеч-

ной работы. Если поглощается энергии больше, чем тратится, то ее избыток запасается в организме в виде жира. Каждый грамм жира образуется за счет избыточно поглощенной энергии, приблизительно равной 35 кДж или 8 ккал. Мужчины обычно поглощают ежедневно $9200 \div 12100$ кДж, женщины – $6700 \div 8800$ кДж.

1.5. Энтропия

Превращения веществ в химических системах сопровождаются не только энергетическими эффектами, но также изменениями в структуре и характере (колебательное, вращательное и поступательное движение) движения частиц. Эти изменения характеризуют в термодинамике с помощью функции состояния – энтропии.

Энтропия (S) – функция состояния, характеризующая степень беспорядка системы. Размерность энтропии – Дж/(моль·К).

Энтропия имеет статистический смысл. Она является характеристикой систем, состоящих из большого числа частиц, и выражается через термодинамическую вероятность системы (W):

$$S = R \ln W, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (1.11)$$

где $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, W – термодинамическая вероятность – число микросостояний, соответствующих данному макросостоянию системы, т.е. число возможных способов построения данной системы.

Частицам (молекулам, атомам, ионам) присуще стремление к беспорядочному движению, поэтому система стремится перейти из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное.

На основании представления о вероятностном характере энтропии можно рассчитать ее изменение при изотермическом ($T = \text{const}$) расширении одного моля идеального газа. Любой газ стремится занять максимально возможный объем. Наиболее вероятно состояние, когда газ занимает больший объем. Следовательно, термодинамическая вероятность W пропорциональна объему V . При изотермическом расширении газа из состояния 1 в состояние 2 энтропия изменится на величину ΔS :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln W_2 - R \ln W_1 = R \ln \frac{W_2}{W_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

При десятикратном увеличении объема газа энтропия возрастает на $\Delta S = R \ln 10 = 8,314 \cdot 2,303 = 19,15$ Дж/(моль · К).

Энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$) при любых процессах, приводящих к увеличению беспорядка, например при плавлении и испарении, при ослаблении связей между атомами в молекулах и при разрыве их. В процессах кристаллизации, конденсации происходит уменьшение энтропии ($\Delta S < 0$).

Энтропия связана с химическим строением вещества. Чем сложнее молекула вещества (больше атомов входит в ее состав), тем больше энтропия. Например, $S_{298}^{\circ} \text{UCl}_2 = 19,0$ кДж/(моль·К); $S_{298}^{\circ} \text{UCl}_6 = 62,0$ кДж/(моль·К).

Принято, что *при температуре, равной абсолютному нулю, энтропия идеального кристалла равна нулю* ($T \rightarrow 0, S_0 = 0$), так как при этой температуре расположение атомов или молекул в кристаллической структуре характеризуется максимальным порядком ($W = 1$). Это утверждение (постулат Планка) позволяет рассчитывать абсолютные значения энтропии. Поскольку для реальных тел $W = 1 \div \infty$, то всегда $S > 0$. Абсолютные значения энтропии простых веществ и химических соединений в различных агрегатных состояниях, а также ионов в водном растворе для стандартных условий S_{298}° приведены в справочной литературе [9].

Например, $S_{298}^{\circ} \text{UCl}_2 = 79,5$ Дж/(моль·К); $S_{298}^{\circ} \text{UCl}_6 = 285,8$ Дж/(моль·К). Значение энтропии гидратированного протона H^+ в водном растворе при стандартных условиях принято равным нулю.

Поскольку энтропия является функцией состояния системы, то ее изменение вычисляется по данным об энтропии конечного и исходного состояний системы. Для химических реакций изменение энтропии рассчитывают с использованием значений стандартной энтропии компонентов по уравнению

$$\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} = \sum \nu_i S_i^{\circ} (\text{продукты}) - \sum \nu_i S_i^{\circ} (\text{исходные вещества}) \quad (1.12)$$

Например, для реакции (1.4)

$$\Delta S_{\text{реакц}}^{\circ} = \nu_C S^{\circ}(\text{C}) + \nu_D S^{\circ}(\text{D}) - \nu_A S^{\circ}(\text{A}) - \nu_B S^{\circ}(\text{B}).$$

Упражнение 1.11. Определите ΔS^0 реакции взаимодействия $\text{SO}_{3(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ с образованием:

- а) чистой жидкой серной кислоты,
 б) 1 моля предельно разбавленного раствора серной кислоты, если

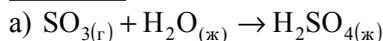
$$S_{298}^0(\text{SO}_{3(\text{г})}) = 256,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$S_{298}^0(\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}) = 156,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$S_{298}^0(\text{SO}_{4(\text{р-р})}^{2-}) = 18,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

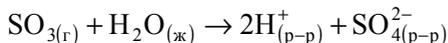
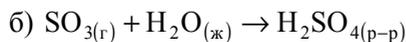
$$S_{298}^0(\text{H}^+) = 0$$

Решение.



$$\Delta S_{\text{реакц}}^0 = S_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 - S_{\text{SO}_3}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}}^0$$

$$\Delta S_{\text{реакц}}^0 = 156,9 - 256,7 - 69,9 = -169,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$



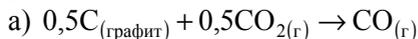
$$\Delta S_{\text{реакц}}^0 = S_{\text{SO}_4^{2-}}^0 - S_{\text{SO}_3}^0 - S_{\text{H}_2\text{O}}^0,$$

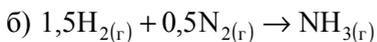
$$\Delta S_{\text{реакц}}^0 = 18,2 - 256,7 - 69,9 = -308,45 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

В отличие от $\Delta H_{\text{обр}}^0$ энтропия химического соединения не равна изменению энтропии, которое сопровождает реакцию образования этого соединения из простых веществ. Так, для реакции $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ имеем $\Delta S_{\text{реакц}}^0 = S_{\text{AB}}^0 - (S_{\text{A}}^0 + S_{\text{B}}^0)$. Следовательно, ΔS^0 реакции отличаются от S_{AB}^0 , так как S_{A}^0 и S_{B}^0 не равны нулю.

В некоторых случаях о знаке изменения энтропии химических реакций, протекающих с участием газообразных веществ, можно судить по изменению объема в ходе реакции, т.е. по изменению числа молей газообразных компонентов. В этом случае изменение энтропии реакции рассчитывают по уравнению (1.12).

Упражнение 1.12. Укажите знак ΔS^0 реакций:





Решение.

а) $\Delta v_{\text{газ}} > 0$, $\Delta V > 0$, следовательно, $\Delta S^0 > 0$

б) $\Delta v_{\text{газ}} < 0$, $\Delta V < 0$, следовательно, $\Delta S^0 < 0$

В изолированных системах, не обменивающихся с окружающей средой ни веществом, ни энергией, самопроизвольно могут протекать только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$). Следовательно, знак ΔS может служить критерием возможности самопроизвольного протекания процесса, но только для изолированных систем.

Для неизолированных систем увеличение энтропии при протекании реакции ($\Delta S > 0$) нельзя принять за единственный критерий возможности самопроизвольного ее протекания. Например, по виду реакции $\text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{H}_{(\text{г})}$ можно было бы предположить, что она самостоятельно пойдет в прямом направлении вследствие увеличения объема и, соответственно, степени беспорядка. На самом деле, при стандартной температуре реакция идет в обратную сторону, т.е. $2\text{H}_{(\text{г})} \rightarrow \text{H}_{2(\text{г})}$, так как молекулярное состояние водорода энергетически значительно более выгодно, чем атомарное (для диссоциации одного моля молекул водорода на атомы требуется затратить 436 кДж и стремление системы к минимуму энергии сильнее стремления к максимуму беспорядка).

1.6. Энергия Гиббса и ее связь с направлением химических процессов

В общем случае для процессов, происходящих в природе, характерно одновременное стремление перейти в состояние с наименьшей энергией (выделить теплоту, т.е. понизить энтальпию) и с максимальной в данных условиях степенью беспорядка (повысить энтропию).

В частных случаях, если, например, в процессе степень беспорядка не меняется ($\Delta S = 0$), то направление процесса определяется энергетическим фактором, т.е. процесс проходит самопроизвольно

в направлении уменьшения энтальпии; если же в процессе не происходит энергетических изменений ($\Delta H = 0$), то его направление определяется энтропийным фактором, т.е. процесс проходит самопроизвольно в сторону увеличения энтропии.

Суммарное влияние энергетического и энтропийного факторов при $T, p = \text{const}$ отражает изменение энергии Гиббса ΔG . Величина ΔG , кДж/моль, связана с ΔH и ΔS соотношением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{уравнение Гиббса}). \quad (1.13)$$

Изменение энергии Гиббса химической реакции измеряется в кДж, так как ΔG относится не к одному молю, если стехиометрический коэффициент хотя бы одного из компонентов реакции не равен единице.

Важность понятия «энергия Гиббса» (ее также называют химической энергией) заключается в том, что по знаку ΔG можно судить о вероятности самопроизвольного протекания процесса при $p, T = \text{const}$: **величина и знак ΔG являются критерием термодинамической вероятности самопроизвольного протекания процесса в данных условиях.**

При $p, T = \text{const}$ самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, т.е. если $\Delta G_{\text{реакц}} < 0$ (рис. 1.2.). Равновесное состояние системы соответствует минимуму энергии Гиббса, при этом $\Delta G_{\text{реакц}} = 0$ (рис. 1.3).

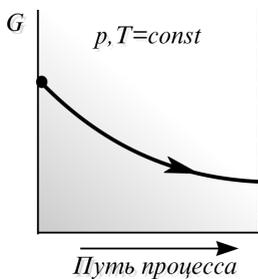


Рис. 1.2. Изменение энергии Гиббса в одностороннем процессе

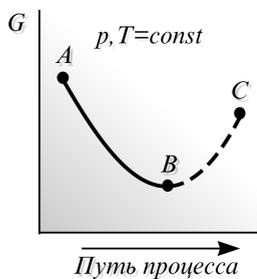
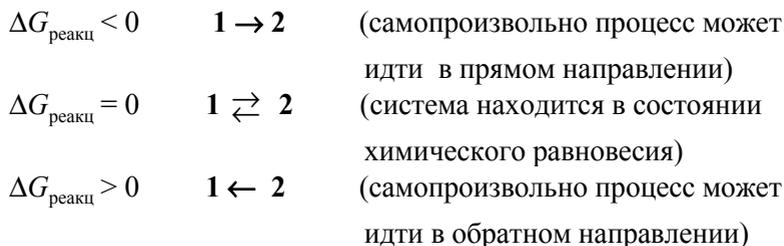


Рис. 1.3. Изменение энергии Гиббса при протекании процессов:
 АВ – самопроизвольного;
 ВС – несамопроизвольного;
 В – состояние равновесия

Процессы, сопровождающиеся при $p, T = \text{const}$ увеличением энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{реакц}} > 0$), самопроизвольно протекать не могут: для их осуществления потребуется затрата работы извне. Выше сказанное можно представить следующей схемой:



Рассчитать изменение энергии Гиббса реакции ($\Delta G_{\text{реакц}}$) можно двумя способами. В первом способе используется уравнение Гиббса: $\Delta G_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{реакц}} - T\Delta S_{\text{реакц}}$. Во втором способе расчет $\Delta G_{\text{реакц}}$ выполняют аналогично расчету $\Delta H_{\text{реакц}}$ по табличным значениям стандартной энергии Гиббса образования веществ ($\Delta G_{\text{обр},298}^0$, кДж/моль).

Стандартная энергия Гиббса образования вещества $\Delta G_{\text{обр},298}^0$ – это изменение энергии Гиббса реакции образования одного моля соединения из простых веществ в их устойчивой форме при стандартных условиях.

Подобно стандартной энтальпии образования, $\Delta G_{\text{обр},298}^0$ простых веществ в их устойчивых формах при стандартных условиях, а также гидратированного протона H^+ в водном растворе принимают равными нулю. Значения $\Delta G_{\text{обр},298}^0$ веществ (твердых, жидких и газообразных), а также ионов в водном растворе приведены в справочной литературе [9].

Изменение энергии Гиббса, как и изменение энтальпии и энтропии системы, не зависит от пути процесса, поэтому изменение стандартной энергии Гиббса реакции равно разности между суммой $\Delta G_{\text{обр}}^0$ продуктов реакции и суммой $\Delta G_{\text{обр}}^0$ исходных веществ:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = \sum v_i \Delta G_{\text{обр}_i}^0 (\text{продукты}) - \sum v_j \Delta G_{\text{обр}_j}^0 (\text{исх. вещества}) \quad (1.14)$$

Для реакции $v_A A + v_B B \rightarrow v_C C + v_D D$

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = v_C \Delta G_{\text{обр}}^0 (C) + v_D \Delta G_{\text{обр}}^0 (D) - v_A \Delta G_{\text{обр}}^0 (A) - v_B \Delta G_{\text{обр}}^0 (B).$$

Пользуясь справочными значениями $\Delta G_{\text{обр}}^0$, легко рассчитать ΔG^0 многих реакций и тем самым оценить вероятность самопроизвольного протекания процессов в стандартных системах. Стандартной считается система, в которой концентрации (парциальные давления) каждого вещества равны единице. На практике стандартные условия проведения реакций почти никогда не осуществляются. Поэтому, пользуясь значением изменения стандартной энергии Гиббса, можно только грубо оценить вероятность самопроизвольного протекания реакции в любых условиях, т.е. отличных от стандартных.

Связь между ΔG и ΔG^0 для $v_A A + v_B B \rightarrow v_C C + v_D D$ выражается уравнением

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} \cdot p_B^{v_B}}, \text{ либо } \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{C_C^{v_C} \cdot C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B}},$$

где p_i и C_i – относительные парциальные давления или концентрации компонентов реакции.

Если парциальные давления или концентрации всех компонентов реакции равны единице, то $\Delta G = \Delta G^0$. Если система находится в нестандартных условиях, то необходимо учитывать поправку в виде второго слагаемого. Многочисленные расчеты показали, что с учетом этой поправки для нестандартных условий:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 < -40 \quad \mathbf{1 \rightarrow 2} \quad (\text{самопроизвольно процесс может идти в прямом направлении})$$

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = -40 \div 40 \quad \mathbf{1 \rightleftharpoons 2} \quad (\text{система находится в состоянии химического равновесия или близка к равновесию})$$

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 > 40 \quad \mathbf{1 \leftarrow 2} \quad (\text{самопроизвольно процесс может идти в обратном направлении})$$

Итак, знак $\Delta G_{\text{реакц}}$ отвечает на практически важный вопрос, является ли данная реакция термодинамически вероятной.

Кроме того, величина $\Delta G_{\text{реакц}}$ показывает, какую часть всего теплового эффекта реакции можно изотермически превратить в работу. Известно, что вся работа может быть превращена в теплоту, но не вся теплота, а только ее часть может быть превращена в работу (2-е начало термодинамики). Уравнение Гиббса дает возможность рассчитать максимальное значение, которого может достигнуть эта часть. Представим уравнение Гиббса в следующем виде:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S.$$

В случае химической реакции ΔH – это вся теплота, т. е. тепловой эффект необратимой реакции при $p, T = \text{const}$. Часть этой теплоты, равная ΔG , называется *свободной энергией Гиббса, так как ее можно изотермически превратить в полезную работу* ($A_{\text{пол}} = -\Delta G$).

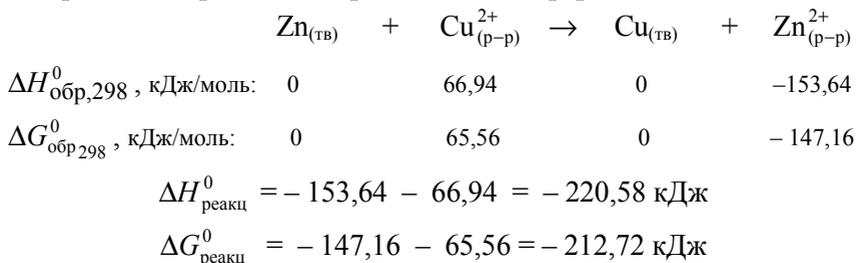
Энергия Гиббса или химическая энергия реакции превращается в полезную работу во многих устройствах (двигатели внутреннего сгорания, аккумуляторы, гальванические элементы т.д.).

Та часть всей теплоты, равная $T\Delta S$, которую нельзя при $T = \text{const}$ превратить в работу, называется *связанной энергией*.

Упражнение 1.13. Рассчитайте, какую часть теплового эффекта реакции $\text{Zn}_{(\text{тв})} + \text{CuSO}_{4(\text{р-р})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{тв})} + \text{ZnSO}_{4(\text{р-р})}$, протекающей в гальваническом элементе, можно теоретически превратить в электрическую энергию. Данные для расчета возьмите из справочных таблиц.

Решение.

Представим реакцию в краткой ионной форме



В электрическую энергию можно превратить $\Delta G_{\text{реакц}}^0$, что составляет $\frac{212,72}{220,58} \cdot 100\% = 96\%$ от $\Delta H_{\text{реакц}}^0$.

1.7. Влияние температуры на направление реакции

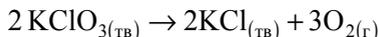
Согласно уравнению (1.13) можно полагать, что влияние температуры на ΔG определяется знаком и величиной ΔS , так как экспериментально установлено, что $\Delta H_{\text{реакц}}$ относительно мало зависит от температуры. Поэтому для реакций, протекающих с увеличением энтропии, повышение температуры приводит к увеличению отрицательного значения ΔG . Следовательно, для таких реакций, например $2C_{(\text{графит})} + O_{2(\text{г})} \rightarrow 2CO_{(\text{г})}$, $\Delta S > 0$, высокотемпературный режим благоприятствует протеканию процесса.

Для реакций, протекающих с уменьшением энтропии, например $2Hg_{(\text{ж})} + O_{2(\text{г})} \rightarrow 2HgO_{(\text{тв})}$, $\Delta S < 0$, с повышением температуры отрицательное значение ΔG уменьшается. Следовательно, в этом случае высокотемпературный режим препятствует протеканию процесса. При достижении определенной температуры ΔG приобретает положительное значение, и тогда реакция должна протекать в обратном направлении.

Если же при протекании процесса $\Delta S = 0$, то значение ΔG практически не зависит от температуры. Например, для реакции $C_{(\text{графит})} + O_{2(\text{г})} \rightarrow CO_{2(\text{г})}$; $\Delta S \approx 0$ и $\Delta G_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{реакц}}$.

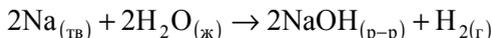
Процессы, при которых $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, практически необратимы, т.е. ΔG при любой температуре будет иметь отрицательное значение. К необратимым процессам относятся, например:

разложение бертолетовой соли



$$\Delta H^0 = -98 \text{ кДж}; \quad \Delta S^0 = 495 \text{ Дж/К}$$

взаимодействие щелочных металлов с водой



$$\Delta H^0 = -368 \text{ кДж}; \quad \Delta S^0 = 17 \text{ Дж/К}$$

Итак, из уравнения Гиббса можно сделать следующие практические выводы:

при низких температурах определяющей будет величина (знак) энтальпии, и самопроизвольно идут, главным образом, экзотермические реакции ($\Delta H < 0$), особенно в системах, где не происходит изменение агрегатного состояния вещества, сопровождающегося большим изменением энтропии;

при высоких температурах решающую роль играет энтропийный член уравнения, т.е. $T\Delta S$. Поэтому при достаточно больших температурах протекают реакции разложения и не могут существовать сложные вещества.

1.8. Химический потенциал

Энергия Гиббса – есть величина экстенсивная, т.е. зависит от массы, и поэтому постоянно меняется в ходе реакции, т.к. изменяется состав системы. Таким образом, энергия Гиббса есть функция не только давления и температуры, но и состава системы:

$$\begin{aligned} G &= f(p, T, v_1, v_2, \dots, v_i) \\ dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, v_i} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, v_i} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial v_1}\right)_{T, p, v_j} \cdot dv_1 + \\ &+ \left(\frac{\partial G}{\partial v_2}\right)_{T, p, v_j} \cdot dv_2 + \dots \end{aligned} \quad (1.15)$$

Химический потенциал данного вещества (μ_i) можно определить через частную производную энергии Гиббса системы по числу молей этого компонента (v_i) при условии, что температура, давление и число молей всех других компонентов (v_j) постоянны:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial v_i}\right)_{p, T, v_j} \quad (1.16)$$

Иначе говоря, химический потенциал данного вещества в многокомпонентной системе – это величина энергии Гиббса системы,

отнесенная к одному молю этого вещества, т.е. парциальная мольная энергия Гиббса. Парциальные мольные энергии Гиббса компонентов, составляющих систему, в общем случае отличаются от мольных энергий Гиббса чистых веществ. Эти величины совпадают лишь в случае однокомпонентной системы – системы, состоящей из одного чистого вещества. Если система многокомпонентна, то парциальная мольная энергия Гиббса (химический потенциал) зависит от состава системы и от взаимодействия компонентов между собой.

Для многокомпонентной системы μ_i показывает, как изменится энергия Гиббса при добавлении в систему бесконечно малого количества одного из компонентов, если никакие другие изменения (p, T и количеств иных компонентов) не происходят.

Значение μ_i нельзя измерить, но можно рассчитать, исходя из уравнений, связывающих μ_i с составом. Для различных систем (идеальных и реальных) уравнения, связывающие химический потенциал с составом, имеют один и тот же вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad - \text{идеальные газы,} \quad (1.17)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad \left. \vphantom{\mu_i} \right\} - \text{идеальные газы или растворы,} \quad (1.18)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i \quad \left. \vphantom{\mu_i} \right\} - \text{идеальные газы или растворы,} \quad (1.19)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad - \text{реальные газы или растворы,} \quad (1.20)$$

где p_i, C_i, X_i, a_i – парциальное давление, молярная концентрация, мольная доля и активность компонента в системе, взятые в относительных единицах, т.е. отнесенных к стандартному значению, которое равно единице; μ_i^0 – стандартный химический потенциал компонента системы (химический потенциал при значениях p_i, C_i, X_i, a_i , равных 1 атм или 1 моль/л).

Стандартный химический потенциал вещества при постоянных давлении и температуре является постоянной величиной, его можно назвать также стандартной энергией Гиббса. Значения μ^0 определены для большого числа веществ и приведены в справочниках как $\Delta G_{\text{обр},298}^0$.

Активность (a) – величина, определяющая свойства реальных систем; имеет размерность концентрации и связана с ней простыми соотношениями.

Для неэлектролитов:

$$a = Cy, \quad a_m = C_m \gamma, \quad a_x = Xf, \quad (1.21)$$

где C, C_m, X – молярная, моляльная концентрации и мольная доля; y, γ, f – коэффициенты активности при выражении концентрации, соответственно в моль/л, моль/кг растворителя, мольных долей.

Для электролитов, диссоциирующих в растворах по реакции



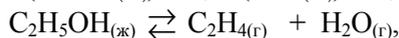
$$a = Q_v C^v y_{\pm}^v, \quad (1.22)$$

где $v = v_+ + v_-$ – количество ионов, на которое диссоциирует электролит (сумма стехиометрических индексов); $Q_v = v_+^{v+} v_-^{v-}$; y_{\pm} – среднеионный молярный коэффициент активности. Использование среднеионных коэффициентов активности в формулах расчета объясняется тем, что коэффициенты активности отдельных ионов невозможно рассчитать без ряда допущений.

Коэффициенты активности характеризуют степень отклонения реальных систем от идеальных. Отклонения возникают из-за различных видов взаимодействия компонентов системы между собой. Значения коэффициентов активности определены для большого числа электролитов и приведены в справочниках. В результате замены концентраций компонентов их активностями уравнения, описывающие химические, фазовые и гетерогенные равновесия, сохраняют тот же вид, что и соотношения для идеальных систем.

Активности чистых конденсированных фаз (твердых и жидких) в гетерогенной системе принимаются равными единице. Например: $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$

$$a(\text{CaCO}_{3(\text{тв})}) = 1, \quad a(\text{CaO}_{(\text{тв})}) = 1;$$

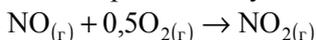


$$a(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) = 1.$$

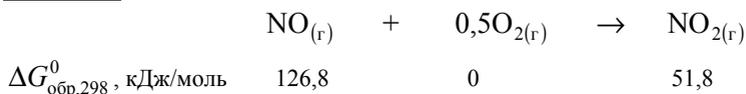
1.9. Примеры термодинамических расчетов

1.9.1. Определение вероятности самопроизвольного протекания реакции по знаку $\Delta G_{\text{реакц}}^0$

Упражнение 1.14. Рассчитайте $\Delta G_{\text{реакц}}^0$, используя справочные значения $\Delta G_{\text{обр}}^0$ веществ, и определите вероятность самопроизвольного протекания реакции при любых условиях:



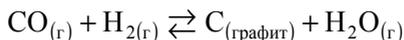
Решение.



$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = \Delta G_{\text{обр}}^0(\text{NO}_2) - \Delta G_{\text{обр}}^0(\text{NO}) = 51,8 - 126,8 = -75 \text{ кДж}$$

Так как $\Delta G_{\text{реакц}}^0 < -40 \text{ кДж}$, то протекание реакции возможно при любых условиях.

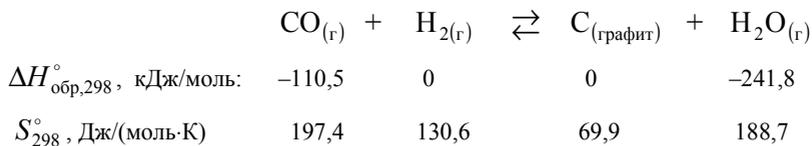
Упражнение 1.15. Определите направление протекания реакции, используя справочные значения $\Delta H_{\text{обр},298}^\circ, S_{298}^\circ$:



- а) при стандартной температуре;
- б) нестандартной температуре 2000 К.

Решение.

а) стандартная температура, $T=298 \text{ К}$



$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реакц},298}^0 &= \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{обр}}^0(\text{CO}) = -241,8 + 110,5 = \\ &= -131,3 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{реакц},298}^0 = (S^0(\text{C}) + S^0(\text{H}_2\text{O})) - (S^0(\text{CO}) + S^0(\text{H}_2)) = 188,7 + 69,9 - 197,4 - 130,6 = -69,4 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta G_{\text{реакц},298}^0 = \Delta H_{\text{реакц},298}^0 - T\Delta S_{\text{реакц},298}^0$$

$$\Delta G_{\text{реакц},298}^0 = -131,3 - 298(-69,4 \cdot 10^{-3}) = -110,6 \text{ кДж/моль}.$$

Так как $\Delta G_{\text{реакц},298}^0 < -40$ кДж, реакция возможна в прямом направлении;

б) нестандартная температура, $T=2000$ К

Расчет $\Delta G_{\text{реакц},T}^0$ при нестандартной температуре T в данном случае проводим упрощенно по уравнению (1.23), полагая, что температурной зависимостью ΔH и ΔS можно пренебречь, так как агрегатные состояния всех компонентов системы в заданном интервале температур не меняются:

$$\Delta G_{\text{реакц},T}^0 = \Delta H_{\text{реакц},298}^0 - T\Delta S_{\text{реакц},298}^0 \quad (1.23)$$

$$\Delta G_{\text{реакц},T}^0 = -131,3 - 2000(-69,4 \cdot 10^{-3}) = +7,5 \text{ кДж/моль}.$$

Так как $\Delta G_{\text{реакц},T}^0 > 0$, реакция при температуре 2000 К идет в обратном направлении.

1.9.2. Анализ термодинамической устойчивости веществ

На основании численных значений $\Delta G_{\text{обр}}^0$ можно сделать вывод о термодинамической устойчивости веществ. При $\Delta G_{\text{обр}}^0 < 0$ реакция образования соединения из простых веществ идет с уменьшением энергии Гиббса, а обратная реакция, т.е. разложение на простые вещества, самопроизвольно не идет. Следовательно, соединение при стандартных условиях термодинамически устойчиво. При $\Delta G_{\text{обр}}^0 > 0$ возможна реакция разложения и соединение неустойчиво.

Например, судя по $\Delta G_{\text{обр}}^0$ (табл.1.5.), устойчивыми к разложению на простые вещества являются $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ и $\text{H}_2\text{S}_{(г)}$, а неустойчивыми – $\text{H}_2\text{Se}_{(г)}$, $\text{H}_2\text{Te}_{(г)}$.

Таблица 1.5.

Соединения	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{H}_2\text{S}_{(г)}$	$\text{H}_2\text{Se}_{(г)}$	$\text{H}_2\text{Te}_{(г)}$
$\Delta G_{\text{обр}}^0$, кДж/моль	- 228,0	- 33,0	+ 16,0	+ 85,0

1.9.3. Определение устойчивой степени окисления элементов

Упражнение 1.16. По знаку $\Delta G_{\text{реакц}}^0$ определите наиболее вероятную степень окисления германия, олова и свинца.



Решение

Реакция в) самопроизвольно идет в прямом направлении, следовательно, для свинца наиболее вероятна степень окисления +2 при 25 °С. Реакции а) и б) самопроизвольно идут в обратном направлении, следовательно, для германия и олова наиболее вероятна степень окисления +4.

1.9.4. Определение температуры разложения вещества

Пользуясь уравнением (1.14), можно оценить температуру разложения ряда соединений, например карбонатов, нитратов, оксалатов и гидроксидов различных металлов. При условии, что ни один из компонентов реакции не плавится и не кипит, зависимостью ΔH и ΔS от температуры можно пренебречь. Разложение будет наблюдаться при температурах, равных и больше чем температура, при которой реакция находится в равновесии, т.е. $\Delta G_{\text{реакц},T} = 0$.

$$\text{Тогда } \Delta H_{\text{реакц},298}^0 = T_{\text{равн}} \Delta S_{\text{реакц},298}^0 \quad \text{и} \quad T_{\text{разл}} \geq T_{\text{равн}} \geq \frac{\Delta H_{\text{реакц},298}^0}{\Delta S_{\text{реакц},298}^0}.$$

Упражнение 1.17. Оцените температуру разложения хлорида аммония ($T_{\text{разл}}$) по реакции:



$$\Delta S_{\text{реакц},298}^0 = 284,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Решение.

$$T_{\text{разл}} \geq \frac{\Delta H_{\text{реакц},298}^0}{\Delta S_{\text{реакц},298}^0} \geq \frac{176000}{284,5} \geq 619 \text{ К}.$$

Вопросы и задачи для самоконтроля



1. На какие практически важные вопросы позволяет ответить химическая термодинамика?
2. Перечислите основные термодинамические функции, используемые в химической термодинамике.
3. Дайте определение теплового эффекта химического процесса. Приведите примеры экзотермических и эндотермических реакций.
4. Дайте определение стандартного состояния.
5. Что называется стандартной энтальпией образования вещества? Приведите примеры практического применения этой величины.
7. Чему равна стандартная энтальпия образования наиболее устойчивой модификации простого вещества?
8. Какова взаимосвязь между изобарным и изохорным тепловыми эффектами реакции? Могут ли они быть равными между собой?
9. Приведите пример термодинамического уравнения реакции.
10. В каких случаях о возможности самопроизвольного протекания реакции можно судить по величине энтальпии реакции?
11. Сформулируйте основные законы термохимии и следствия из них.
12. Каково практическое использование термохимических расчетов?
13. Каков физический смысл энтропии? От каких факторов зависит энтропия системы?
14. Назовите критерий возможности самопроизвольного протекания химической реакции.
15. Приведите уравнения, с помощью которых можно определить возможность протекания реакции. Каковы сравнительные преимущества каждого из них?

16. Что такое стандартная свободная энергия Гиббса образования вещества?

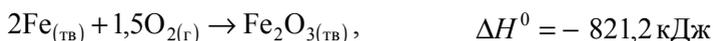
17. В каких единицах измеряются тепловой эффект, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса?

18. Изменение какой величины (энтальпии или энтропии) оказывает наибольшее влияние на направление реакции при очень высоких температурах? При очень низких температурах?

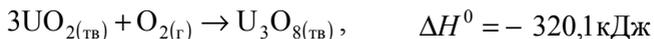
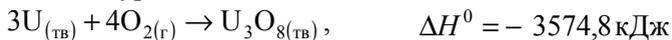
19. Можно ли приближенно оценить знак ΔS реакций, протекающих с участием газообразных веществ?

20. Почему ΔG называют свободной энергией Гиббса или химической энергией, а произведение $T\Delta S$ – связанной энергией?

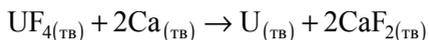
21. Определите ΔH^0 реакции $2\text{Fe}_{(тв)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{FeO}_{(тв)}$ и $\Delta H^0_{\text{обр}} \text{FeO}_{(тв)}$, используя следующие термодинамические уравнения:



22. Рассчитайте $\Delta H^0_{\text{обр}} \text{UO}_{2(тв)}$, используя следующие термодинамические уравнения:



23. Рассчитайте ΔH^0 реакции, если стандартные энтальпии образования UF_4 и CaF_2 соответственно равны $-1910,4$; $-1220,9$ кДж/моль:



24. Рассчитайте ΔH^0 реакции $\text{UF}_{6(тв)} + \text{H}_{2(г)} \rightarrow \text{UF}_{4(тв)} + 2\text{HF}_{(г)}$, если стандартные энтальпии образования UF_6 , UF_4 , HF соответственно равны $-2188,2$; $-1910,4$; $-273,3$ кДж/моль:

25. Определите ΔH^0 реакции восстановления металлического циркония из $\text{ZrCl}_{4(тв)}$ металлическим магнием, если $\Delta H^0_{\text{обр}} \text{ZrCl}_{4(тв)} = -979,8$ кДж/моль; $\Delta H^0_{\text{обр}} \text{MgCl}_2 = -644,8$ кДж/моль.

26. Рассчитайте теплоту сгорания этилена при $p = \text{const}$, если стандартные энтальпии образования $\text{CO}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ и $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$ соответственно равны $-393,5$; $-285,8$ и $52,3$ кДж/моль.

27. Рассчитайте тепловой эффект реакции восстановления металлического железа из Fe_2O_3 металлическим алюминием, если стандартные энтальпии образования $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ и $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ равны соответственно $-821,3$ и $-1675,7$ кДж/моль.

28. Рассчитайте теплоту испарения $\Delta H_{\text{исп}}$ воды при 25°C , если стандартные энтальпии образования воды и водяного пара равны соответственно $-285,8$ и $-241,8$ кДж/моль.

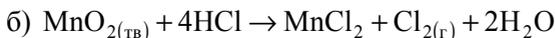
29. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления металлического железа из оксида железа водородом, пользуясь следующими данными:



30. Вычислите энтальпию образования $\text{MgCO}_{3(\text{тв})}$ из $\text{MgO}_{(\text{тв})}$ и $\text{CO}_{2(\text{г})}$, пользуясь следующими данными:



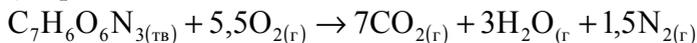
31. Определите ΔH^0 реакций, протекающих в растворе при 25°C :



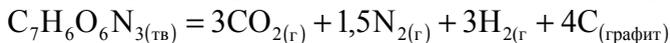
Необходимые данные возьмите из справочника [9].

32. Тринитротолуол может спокойно гореть, но может и разлагаться со взрывом.

а) горение:

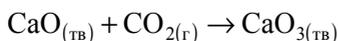
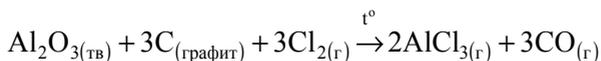
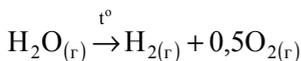
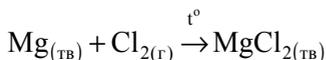


б) взрыв (реакция разложения с очень большой скоростью):

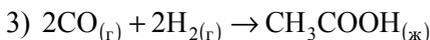
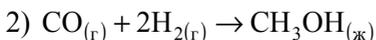
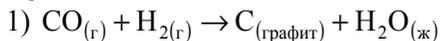


Определите, не проводя расчетов, в каком процессе выделяется большее количество теплоты.

33. Укажите знак ΔS^0 реакций:



34. Взаимодействие монооксида углерода с водородом в зависимости от условий может протекать с образованием различных продуктов:



Рассчитайте изменение энергии Гиббса для всех трех реакций при 600 К и определите, какие продукты можно получить при этой температуре. Необходимые данные возьмите из справочника [9].

35. Термическое разложение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(\text{тв})}$ происходит по реакции $\text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{тв})} + 2\text{NO}_{(\text{г})} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})}$. Оцените температуру разложения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_{2(\text{тв})}$. Необходимые данные возьмите из справочника [9].

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Реакции, которые одновременно протекают в двух противоположных направлениях, называются обратимыми. Для таких реакций характерно состояние химического равновесия. В состоянии равновесия скорость, с которой реагенты образуют продукты (прямая реакция), становится равной скорости, с которой продукты образуют исходные реагенты (обратная реакция). При химическом равновесии концентрации реагирующих веществ во времени не изменяются, соотношение равновесных концентраций также постоянно.

Условия равновесия (химического, фазового) наиболее простым и универсальным способом выражаются через химические потенциалы μ . Если в уравнении 1.15 принять $p, T = \text{const}$, то получим $dG_{p,T} = \sum \mu_i d\nu_i$. Для равновесия $dG_{p,T} = 0$ и $\sum \mu_i d\nu_i = 0$.

Следовательно, для любой равновесной химической реакции

$$\sum \mu_i \nu_i(\text{продукты}) - \sum \mu_j \nu_j(\text{исх. в-в}) = 0 \quad (2.1)$$

условие химического равновесия.

В равновесной гетерогенной системе химический потенциал каждого из компонентов во всех фазах одинаков:

$$\mu_i(\text{фаза1}) = \mu_i(\text{фаза2}) = \mu_i(\text{фаза3}) = \dots \quad (2.2)$$

условие фазового равновесия.

В равновесной гомогенной системе химические потенциалы любого из компонентов во всех точках одинаковы.

2.1. Константа химического равновесия

Рассмотрим равновесную реакцию общего вида (1.4) и запишем для нее условие химического равновесия (2.1):



$$\nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B = 0$$

Это условие применимо к любым химическим реакциям, независимо от того, находятся ли реагирующие вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии. Если реакция протекает в

растворе, то химические потенциалы каждого из компонентов можно выразить через активность (1.20):

$$v_C \mu_C^0 + v_C RT \ln a_C + v_D \mu_D^0 + v_D RT \ln a_D - \\ - v_A \mu_A^0 - v_A RT \ln a_A - v_B \mu_B^0 - v_B RT \ln a_B = 0$$

Выделив постоянные (μ_i^0) и переменные ($RT \ln a_i$) члены уравнения, получим

$$v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 - v_C \mu_C^0 - v_D \mu_D^0 = RT \ln \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}}$$

или

$$\frac{v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 - v_C \mu_C^0 - v_D \mu_D^0}{RT} = \ln \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}}$$

Так как левая часть равенства при $T = \text{const}$ является постоянной величиной, то

$$K_a = \exp\left(\frac{v_A \mu_A^0 + v_B \mu_B^0 - v_C \mu_C^0 - v_D \mu_D^0}{RT}\right) = \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}}, \\ K_a = \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} = \text{const}, \quad (2.4)$$

где K_a – **термодинамическая константа равновесия**, выраженная через активности исходных реагентов и продуктов реакции при равновесии. Выражение константы равновесия имеет название **закон действующих масс (ЗДМ) для химического равновесия**.

Из вывода следует, что величина константы равновесия зависит только от температуры и природы реагирующих веществ, от их термодинамических характеристик. Константа равновесия не зависит от концентрационных факторов (активностей, концентраций, парциальных давлений). Под действием внешних условий равновесные активности (концентрации, давления) компонентов системы могут меняться. Однако их соотношение, т.е. константа равновесия, всегда остается постоянной при постоянной температуре.

Константу равновесия реакции, протекающей в растворе, можно выразить не только через активности, но и через равновесные концентрации компонентов (молярную – C_i , моляльную – C_{m_i} , мольную долю – X_i), например:

$$K_C = \frac{C_C^{v_C} C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}}, \quad (2.5)$$

где K_C – **концентрационная константа равновесия**, выраженная через молярные концентрации.

Однако следует помнить, что концентрационная и термодинамическая константы равновесия, как правило, не равны между собой ($K_a \neq K_C$), так как в общем случае активности компонентов не равны их концентрациям. Исключение составляют предельно разбавленные растворы, т.е. растворы с чрезвычайно малой концентрацией компонентов ($C_i \rightarrow 0$). В таких растворах коэффициенты активности равны единице и, следовательно, $a = C$, а $K_a = K_C$. Связь между концентрационной и термодинамической константами равновесия осуществляется через дополнительный множитель из коэффициентов активности:

$$K_a = K_C \frac{y_C^{v_C} y_D^{v_D}}{y_A^{v_A} y_B^{v_B}}.$$

По величине константы равновесия можно судить о степени протекания реакции. При $K \gg 1$ реакция смещена вправо (в сторону продуктов), при $K \ll 1$ реакция в прямом направлении практически не протекает, система содержит в основном исходные вещества. По константе равновесия можно вычислить концентрации веществ при равновесии. Математические выражения и размерность констант равновесия определяются уравнениями конкретных процессов.

2.2. Гомогенные процессы

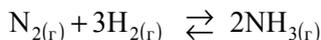
Газовые реакции. Константу равновесия реакций в газовой фазе можно выразить через равновесные парциальные давления компонентов (p_i) и через равновесные концентрации (C_i, X_i). Например, для газофазной реакции (2.3)

$$K_p = \frac{p_C^{v_C} p_D^{v_D}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}}, \quad (2.6)$$

$$K_X = \frac{X_C^{v_C} X_D^{v_D}}{X_A^{v_A} X_B^{v_B}}, \quad K_C = \frac{C_C^{v_C} C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}},$$

где K_p, K_C, K_X – **концентрационные константы равновесия**, выраженные через равновесные парциальные давления, молярные концентрации и мольные доли компонентов. В общем случае величины K_p, K_C, K_X для одной и той же реакции не равны между собой.

Упражнение 2.1. Смесь газообразных водорода и азота ввели в реакционный сосуд. После установления равновесия при температуре 472 °С содержание реагентов в системе было следующее: 0,1207 моль/л H_2 ; 0,0402 моль/л N_2 и 0,00272 моль/л NH_3 . Вычислите по этим данным константу равновесия K_C и K_p реакции



Решение.

Запишем для заданной реакции синтеза аммиака выражения константы равновесия через равновесные парциальные давления или равновесные молярные концентрации компонентов ($[NH_3]$, $[N_2]$, $[H_2]$):

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}; \quad K_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}.$$

Константы K_C и K_p для газовой реакции связаны между собой соотношением

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta\nu}, \quad (2.7)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

В реакции из четырех молей газообразных реагентов ($1N_{2(r)} + 3H_{2(r)}$) образуется два моля газообразных продуктов ($2NH_{3(r)}$). Следовательно, $\Delta\nu = 2 - 4 = -2$. Используя исходные данные по равновесным концентрациям и температуре

($T=472\text{ }^{\circ}\text{C} + 273 = 745\text{ K}$), а также соотношение констант (2.7), считаем K_C и K_p :

$$K_C = \frac{(0,00272)^2}{0,0402 \cdot (0,1207)^3} = 0,105\text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$$

$$K_p = 0,105 \cdot (0,0821 \cdot 745)^{-2} = 2,85 \cdot 10^{-5}\text{ атм}^{-2}$$

Упражнение 2.2. При температуре T в реакционном сосуде протекает равновесная реакция $\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{NO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{NO}_{(\text{r})} + \text{SO}_{3(\text{r})}$.

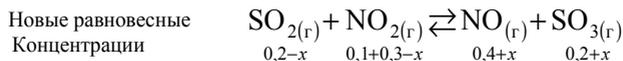
Равновесная смесь газов содержит 0,2 моль/л SO_3 , 0,4 моль/л NO , 0,1 моль/л NO_2 и 0,2 моль/л SO_2 . В эту систему вводится дополнительно 0,3 моль/л NO_2 . Определите K_C , K_p и новые равновесные концентрации реагентов.

Решение.

$$K_C = \frac{[\text{NO}][\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]} = \frac{0,4 \cdot 0,2}{0,2 \cdot 0,1} = 4; \quad K_p = K_C,$$

так как $\Delta\nu = 0$.

Поскольку константа равновесия при фиксированной температуре остается постоянной, очевидно, что концентрации NO и SO_3 должны повыситься, а концентрации NO_2 и SO_2 понизиться. Обозначим через x дополнительное количество NO , которое образовалось в системе в результате смещения равновесия. Выразим новые равновесные концентрации через x и старые равновесные концентрации и подставим в выражение для константы равновесия:



$$K = \frac{(0,4+x)(0,2+x)}{(0,2-x)(0,4-x)}$$

Решение данного уравнения дает $x = 0,088$. Таким образом, новые равновесные концентрации оказываются следующими:

$$[\text{NO}] = 0,488\text{ моль/л} \quad [\text{SO}_3] = 0,288\text{ моль/л}$$

$$[\text{SO}_2] = 0,112 \text{ моль/л} \quad [\text{NO}_2] = 0,312 \text{ моль/л}$$

Упражнение 2.3. Реакция $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ при температуре T имеет $K_C = 1$. Вычислите равновесные концентрации N_2O_4 и NO_2 , суммарное число молей при равновесии, а также степень превращения N_2O_4 в NO_2 , если перед реакцией в сосуд объемом один литр поместили 6 молей N_2O_4 .

Решение.

Обозначим через x количество молей N_2O_4 , прореагировавших к моменту равновесия, тогда равновесные концентрации N_2O_4 и NO_2 будут: $[\text{N}_2\text{O}_4] = 6 - x$, $[\text{NO}_2] = 2x$, так как по уравнению реакции каждый моль N_2O_4 приводит к образованию двух молей NO_2 :

$$K_C = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \frac{(2x)^2}{6 - x} = 1.$$

Решение данного уравнения дает $x = 1,1$ моль/л. Таким образом, равновесные концентрации будут следующими: $[\text{N}_2\text{O}_4] = 4,9$ моль/л, $[\text{NO}_2] = 2,2$ моль/л. Объем реакционного сосуда один литр, следовательно, суммарное число молей при равновесии равно 7,1. Степень превращения N_2O_4 в NO_2 находится как отношение числа превращенных молей N_2O_4 к исходному числу молей N_2O_4 :

$$\text{степень превращения} = \frac{x}{6} \cdot 100 = \frac{1,1}{6} \cdot 100 = 18,3\%.$$

Равновесие диссоциации воды. Вода представляет собой слабый электролит. Процесс диссоциации воды протекает обратимо: $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Этот равновесный процесс характеризуется константой равновесия, называемой константой ионного произведения воды (K_B):

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}} = K_B = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}, \text{ так как } a_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} = 1. \quad (2.8)$$

Константа ионного произведения воды может быть выражена и через концентрации ионов:

$$K_C = \frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}}, \text{ так как концентрация воды в воде есть величина}$$

постоянная, то эта величина объединяется с концентрационной константой и дает константу ионного произведения воды:

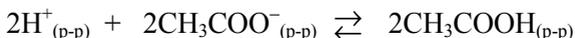
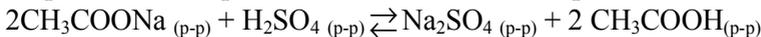
$$K_B = K_C \cdot C_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad (2.9)$$

Константа ионного произведения воды свидетельствует о том, что не только для воды, но и для водных растворов солей, кислот и оснований произведение концентраций ионов H^+ и ионов OH^- есть постоянная величина при постоянной температуре. Экспериментально установлено, что при 22°C **константа ионного произведения воды равна 10^{-14}** ($K_B = 10^{-14}$).

Если прологарифмировать выражение (2.8) или (2.9), то получим связь водородного (pH) и гидроксильного (pOH) показателей для воды и водных растворов:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \text{ где } \text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}; \quad \text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}$$

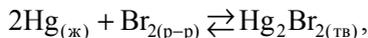
Реакции в растворе. Обратимые реакции, протекающие в растворе, записываются в сокращенной ионно-молекулярной форме и для ионно-молекулярной формы составляется выражение константы равновесия через активности или концентрации:



$$K_C = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}(\text{p-p})}^2}{C_{\text{H}^+}^2 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^2}, \quad K_C = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}(\text{p-p})}^2}{C_{\text{H}^+}^2 \cdot C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^2}$$

2.3. Гетерогенные процессы

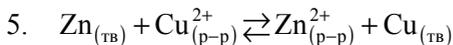
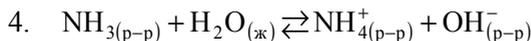
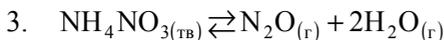
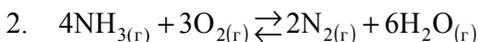
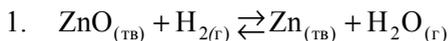
Если реакция (2.3) является гетерогенной (компоненты находятся в разных фазах), то активности чистых твердых и жидких веществ не входят в выражение для константы равновесия, так как величины их активностей **принимаются** равными единице. Например:



$$K_a = \frac{a_{\text{Hg}_2\text{Br}_{2(тв)}}}{a_{\text{Hg}_{(ж)}}^2 \cdot a_{\text{Br}_{2(p-p)}}} = \frac{1}{a_{\text{Br}_{2(p-p)}}},$$

так как $a_{\text{Hg}_{(ж)}} = 1$ и $a_{\text{Hg}_2\text{Br}_{2(тв)}} = 1$.

Упражнение 2.4. Напишите выражение для константы равновесия каждой из следующих реакций:



В каждом случае укажите, является реакция гомогенной или гетерогенной.

Решение.

1. Реакция $\text{ZnO}_{(тв)} + \text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ – гетерогенная. Так как принимаем $a(\text{ZnO}_{тв}) = 1$ и $a(\text{Zn}_{тв}) = 1$, а $p(\text{ZnO}_{тв}) = \text{const}$ и $p(\text{Zn}_{тв}) = \text{const}$, то их парциальные равновесные давления уже входят в величину константы равновесия

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

2. Реакция $4\text{NH}_{3(г)} + 3\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{N}_{2(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ – гомогенная газовая реакция:

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^6}{p_{\text{NH}_3}^4 \cdot p_{\text{O}_2}^3}$$

3. Реакция $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ – гетерогенная.

Так как $a_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{тв})} = 1$, а $p_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{тв})} = \text{const}$, то его парциальное равновесное давление уже входит в величину константы равновесия:

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{N}_2\text{O}}$$

4. Реакция $\text{NH}_3(\text{р-р}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{р-р}) + \text{OH}^-(\text{р-р})$ – гомогенная.

Так как состояние воды в условии задачи принимается за состояние чистого жидкого вещества $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (реакция протекает в разбавленном растворе, растворенных компонентов мало, а растворителя много), то $a_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} = 1$; $C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}$:

$$K_a = \frac{a_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}} \quad \text{или} \quad K_C = \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{NH}_3}}$$

5. Реакция $\text{Zn}(\text{тв}) + \text{Cu}^{2+}(\text{р-р}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{р-р}) + \text{Cu}(\text{тв})$ – гетерогенная. Так как принимаем $a_{\text{Zn}(\text{тв})} = 1$ и $a_{\text{Cu}(\text{тв})} = 1$, то

$$K_a = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad \text{или} \quad K_C = \frac{C_{\text{Zn}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Процессы растворения малорастворимых веществ. Произведение растворимости (ПР). Малорастворимые и так называемые нерастворимые соли (абсолютно нерастворимых веществ не бывает) ограниченно растворимы, но то небольшое количество вещества, которое растворяется, нацело диссоциирует на ионы. В насыщенных растворах устанавливается гетерогенное равновесие между нерастворившимся веществом и ионами, например:



Термодинамическая константа этого равновесия называется произведением растворимости (ПР).

$$K_a = \frac{a_{\text{Pb}^{2+}_{(p-p)}} \cdot a_{\text{I}^-_{(p-p)}}^2}{a_{\text{PbI}_2(\text{тв})}} = \text{ПР} = a_{\text{Pb}^{2+}_{(p-p)}} \cdot a_{\text{I}^-_{(p-p)}}^2,$$

учитывая, что $a_{\text{PbI}_2(\text{тв})} = 1$.

Так как насыщенный раствор труднорастворимого вещества является предельно разбавленным ($C_i \rightarrow 0$), то активность ионов можно приравнять к концентрациям, а произведение растворимости может быть выражено и через концентрации ионов.

Произведение растворимости – это произведение активностей или концентраций ионов труднорастворимого вещества в насыщенном растворе, взятых в степенях, равных соответствующим стехиометрическим индексам.



$$\text{ПР} = a_{A^{m+}}^n \cdot a_{B^{n-}}^m \quad (2.10)$$

Произведение растворимости является постоянной величиной при постоянной температуре. По величине ПР можно рассчитать растворимость вещества (\tilde{C}) и концентрации его ионов в насыщенном растворе. **Растворимость труднорастворимого вещества (\tilde{C}) – это его концентрация в насыщенном растворе.** Насыщенный раствор – раствор, содержащий максимальное количество растворенного вещества (\tilde{C}) при данной температуре и находящийся в динамическом равновесии с нерастворившимся веществом.

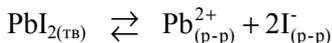
Упражнение 2.5. Определите растворимость соли PbI_2 и концентрации ионов Pb^{2+} и I^- в насыщенном растворе, если $\text{ПР}_{\text{PbI}_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$.

Решение.

Если \tilde{C} – это количество PbI_2 , которое растворяется, то оно же полностью диссоциирует на ионы, так как растворившаяся часть труднорастворимого вещества ведет себя как сильный электролит.

В этом случае равновесные концентрации ионов соли: $C_{I^-} = 2\tilde{C}$ и $C_{Pb^{2+}} = \tilde{C}$.

Запишем уравнение гетерогенного равновесия, которое устанавливается в насыщенном растворе соли PbI_2 , и выразим через растворимость (\tilde{C}) равновесные концентрации ионов $C_{Pb^{2+}}$ и C_{I^-} :



Равновесные концентрации ионов, моль/л:

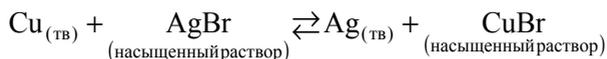
$$\tilde{C} \quad 2\tilde{C}$$

Тогда $PP_{PbI_2} = C_{Pb^{2+}} \cdot C_{I^-}^2 = \tilde{C} \cdot (2\tilde{C})^2 = 4\tilde{C}^3$. Отсюда растворимость и концентрации ионов соли в насыщенном растворе –

$$\tilde{C} = \sqrt[3]{PP_{PbI_2}/4} = \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-9}/4} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$C_{Pb^{2+}} = \tilde{C} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad C_{I^-} = 2\tilde{C} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

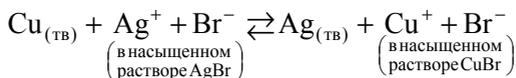
Упражнение 2.6. Если металлическую медь опустить в насыщенный водный раствор бромида серебра, то произойдет реакция



Напишите выражение для константы равновесия.

Решение.

Растворившаяся часть $AgBr$ в насыщенном растворе находится в виде ионов Ag^+ и Br^- , образовавшаяся труднорастворимая соль $CuBr$ в насыщенном растворе также находится в виде ионов Cu^+ и Br^- . В этом случае уравнение процесса можно записать следующим образом:



Запишем для данного процесса выражение константы равновесия:

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Br}^-}} \cong \frac{C_{\text{Cu}^+} \cdot C_{\text{Br}^-}}{C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{Br}^-}}$$

Произведение концентраций ионов малорастворимых соединений для насыщенных растворов является постоянной величиной и равно произведению растворимости ПР. В таком случае константа равновесия процесса равна отношению ПР_{CuBr} и ПР_{AgBr}:

$$K = \frac{\text{ПР}_{\text{CuBr}}}{\text{ПР}_{\text{AgBr}}}$$

Процессы распределения вещества между фазами. Если какое-либо вещество распределяется между двумя соприкасающимися, но несмешивающимися фазами, то при данной температуре **отношение активностей этого вещества в одной и в другой фазах является величиной постоянной, не зависящей от общего количества распределяемого вещества.** Эта постоянная величина называется константой распределения, $K_{\text{распр}}$.

Рассмотрим в общем виде процесс распределения вещества (неэлектролита) между водной и органической фазами $A \rightleftharpoons \bar{A}$, где черта над символом здесь и далее обозначает принадлежность компонента или его свойства к органической фазе. Для такого процесса справедливо условие фазового равновесия (2.2):

$$\mu_A = \bar{\mu}_A \quad \text{или} \quad \bar{\mu}_A^0 + RT \ln \bar{a}_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A.$$

Отсюда для любого вещества, распределяемого между фазами,

$$\mu^0 - \bar{\mu}^0 = RT \ln \frac{\bar{a}}{a} = RT \ln K_{\text{распр}} = \text{const},$$

где $K_{\text{распр}} = \frac{\bar{a}}{a}$ – термодинамическая константа распределения.

Если распределяемое вещество в обеих фазах находится в молекулярной форме, то константу распределения можно записать следующим образом:

$$K_{\text{распр}} = \frac{\bar{a}}{a} = \frac{\bar{C}_y}{C_y} = D \frac{\bar{y}}{y} \quad (2.11)$$

В случае разбавленных растворов, когда $\bar{y} = y = 1$, выполняется **предельный закон Бертло – Нернста**, т.е. коэффициент распределения (D) не зависит от концентрации компонентов:

$$D = \frac{\bar{C}}{C} \quad (2.12)$$

Равновесие распределения веществ между различными фазами лежит в основе жидкостной экстракции, с помощью которой можно проводить разделение и извлечение различных веществ, в том числе благородных, редкоземельных и радиоактивных элементов.

Упражнение 2.7. Коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом равен 100. Какая доля исходного количества йода останется в водной фазе, если к 100 см³ водного раствора йода прилить 10 см³ четыреххлористого углерода? Какая доля йода перейдет (экстрагируется) в органическую фазу в результате четырехкратной экстракции?

Решение.

Общее число молей йода в системе не меняется при распределении его между водой и четыреххлористым углеродом. Это условие выражается уравнением материального баланса:

$$VC_0 = VC_1 + \bar{V}\bar{C}_1, \quad (2.13)$$

где V и \bar{V} – объем водной и органической фаз при экстракции; C_0 – начальная концентрация йода в водном растворе; C_1 и \bar{C}_1 – концентрация йода в водной и органической фазах после первой экстракции (индекс означает число экстракций).

Концентрацию йода в водной фазе после первой экстракции определяем из уравнения материального баланса (2.13), исключив \bar{C}_1 с помощью уравнения (2.12):

$$C_1 = \frac{C_0}{1 + D(\bar{V}/V)}.$$

Отсюда доля йода, оставшегося в водной фазе, после первой экстракции

$$\frac{C_1}{C_0} = \frac{1}{1 + D(\bar{V}/V)} = \frac{1}{1 + 1 \cdot 10^2 \cdot 0,1} = \frac{1}{11}.$$

Одна одиннадцатая часть исходного количества йода останется в водной фазе, другие десять одиннадцатых экстрагируются в четыреххлористый углерод. Если водный раствор после первой экстракции отделить от органической фазы и добавить новую порцию четыреххлористого углерода (10 см^3), то после повторной экстракции концентрация оставшегося йода в водной фазе

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + D(\bar{V}/V)} = \frac{C_0}{[1 + D(\bar{V}/V)]^2},$$

а после проведения l экстракций

$$C_l = \frac{C_0}{[1 + D(\bar{V}/V)]^l}. \quad (2.14)$$

Можно показать, что доля йода, оставшегося в водной фазе, после четырехкратной экстракции (C_4/C_0) будет

$$\frac{C_4}{C_0} = \frac{1}{[1 + D(\bar{V}/V)]^4} = \frac{1}{(11)^4} = 7 \cdot 10^{-5},$$

доля йода, перешедшего в четыреххлористый углерод, $1 - \frac{C_4}{C_0} = 1 - 7 \cdot 10^{-5} = 0,99993$ или 99,993%.

Упражнение 2.8. Сколько экстракций потребуется для уменьшения исходной концентрации йода в водной фазе на 0,1%? (Условия экстракции те же, что и в упражнении 2.7.)

Решение.

Логарифмируя уравнение (2.14), выразим число экстракций:

$$l = \frac{\lg(C_0/C_l)}{\lg[1 + D(\bar{V}/V)]}.$$

По условию $C_l/C_0 = 0,1\%$ или $C_0/C_l = 1 \cdot 10^3$, а численное значение выражения $1 + D(\bar{V}/V)$ определено в упражнении 2.7:

$$1 + D(\bar{V}/V) = 11, \text{ отсюда } l = \frac{\lg(1 \cdot 10^3)}{\lg(11)} = \frac{3}{1,041} = 2,88.$$

Число экстракций не может быть дробным. Полученный результат означает, что двух экстракций недостаточно. Чтобы добиться заданного результата, нужно провести три экстракции.

2.4. Факторы, влияющие на равновесие. Принцип Ле Шателье

Состояние равновесия можно нарушить, изменяя условия, в которых находится равновесная система (давление, концентрация, объем, температура). В результате воздействия равновесие смещается до тех пор, пока не установится новое равновесие. Направление смещения равновесия можно определить, пользуясь *принципом Ле Шателье: если на равновесную систему оказывается внешнее воздействие, равновесие смещается в направлении ослабления эффекта внешнего воздействия.*

Смещение равновесия при изменении концентрации, давления. При увеличении концентрации или парциальных давлений исходных веществ равновесие смещается в сторону продуктов, т.е. вправо. При увеличении концентрации или парциальных давлений продуктов равновесие смещается в сторону исходных веществ, т.е. влево. Если в системе есть газообразные компоненты, то при повышении общего давления равновесие смещается в ту сторону, где число молей газообразных веществ меньше.

Через некоторое время после воздействия этих факторов система вновь приходит в равновесное состояние. При новом равновесии устанавливаются новые равновесные концентрации или парциальные давления всех компонентов системы, однако численное значение константы равновесия остается прежним.

Смещение равновесия при изменении температуры. Повышение или понижение температуры вызывает не только смещение равновесия, но и изменение численного значения константы равновесия.

Влияние температуры на константу равновесия можно выразить уравнением

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT} \text{ при } p = \text{const}$$

или уравнением

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2} \text{ при } V = \text{const}.$$

Если в заданном интервале температур не меняются агрегатные состояния компонентов реакции, то тепловой эффект реакции $\Delta H^0(\Delta U^0)$ практически не зависит от температуры. Значит, эти уравнения можно проинтегрировать и получить зависимость константы равновесия от температуры:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \text{ или } \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta U^0(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}, \quad (2.15)$$

где K_2 и K_1 – константы равновесия при температурах T_2 и T_1 . Если изменение энтальпии в реакции $\Delta H^0 = 0$ (или $\Delta U^0 = 0$), то константа равновесия не зависит от температуры и, соответственно, чем больше значение $\Delta H^0(\Delta U^0)$ реакции, тем сильнее влияние температуры на константу равновесия. Из уравнения (2.15) следует, что равновесие экзотермической реакции ($\Delta H^0(\Delta U^0) < 0$) при повышении температуры смещается в сторону исходных веществ ($K_2 < K_1$), а равновесие эндотермической реакции ($\Delta H^0(\Delta U^0) > 0$) смещается в сторону продуктов ($K_2 > K_1$).

Упражнение 2.9. Рассмотрим реакцию $\text{N}_2\text{O}_{4(r)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(r)}$,

$\Delta H^0 = 58,0$ кДж. В каком направлении должно смещаться ее равновесие при: а) добавлении N_2O_4 ; б) удалении NO_2 , в) повышении давления; г) увеличении объема; д) понижении температуры?

Решение.

Для определения направления смещения равновесия воспользуемся принципом Ле Шателье:

а) после добавления N_2O_4 концентрация этого вещества должна уменьшаться, т.е. реакция должна сместиться в сторону образования большего количества продуктов или расходования исходных веществ (вправо);

б) после удаления NO_2 в системе должно образоваться дополнительное количество NO_2 , равновесие сместится вправо;

в) в системе установится равновесие, соответствующее меньшему объему (с меньшим числом молекул газообразных веществ), следовательно, реакция должна сместиться влево;

г) если увеличить объем системы, что означает понижение общего давления, то система прореагирует на это повышением числа молекул газообразных веществ. Равновесие данной реакции при увеличении объема сместится вправо;

д) реакция является эндотермической в прямом направлении ($\Delta H > 0$). При понижении температуры равновесие сместится влево, так как при образовании дополнительного количества N_2O_4 выделяется теплота. Численное значение константы равновесия при уменьшении температуры уменьшится.

2.5. Связь между изменением энергии Гиббса и константой равновесия

Рассмотрим взаимосвязь энергии Гиббса с константой химического равновесия. Для равновесной реакции (2.3)

$$\Delta G_{\text{реакц}} = \sum \nu_i \Delta G_i (\text{продуктов}) - \sum \nu_j \Delta G_j (\text{исходн. веществ}).$$

С учетом зависимости энергии Гиббса компонентов реакции от состава $\Delta G_i = \Delta G_{\text{обр},i}^0 + RT \ln a_i$, получим

$$\Delta G_{\text{реакц}} = \Delta G_{\text{реакц}}^0 + RT \ln \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}. \quad (2.16)$$

Выражение (2.16) используется для расчета изменения энергии Гиббса реакции в нестандартных по составу условиях и определения направления процесса в этих условиях.

Применяя условие химического равновесия ($\Delta G_{\text{реакц}} = 0$) к уравнению (2.16), получим

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = -RT \ln K_a. \quad (2.17)$$

Уравнение (2.17) называют уравнением стандартной изотермы химической реакции, оно имеет важное практическое значение, так как позволяет определить константу равновесия только по термодинамическим данным, не изучая химическое равновесие.

Упражнение 2.10. Используя справочные термодинамические данные, рассчитайте константу равновесия реакции

$\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{r})}$ при 298 К. По значениям $\Delta G_{\text{реакц}}^0$ и K_a сделайте вывод, какие вещества (исходные или продукты) преобладают в системе при стандартных условиях.

Решение.

Константу равновесия реакции определяем из уравнения стандартной изотермы химической реакции (2.17):

$$K = e^{-\frac{\Delta G_{\text{реакц}}^0}{RT}}$$

Значение $\Delta G_{\text{реакц}}^0$ рассчитываем по табличным данным о стандартных $\Delta G_{\text{обр}}^0$ компонентов процесса:

$$\Delta G_{\text{обр}}^0(\text{N}_{2(\text{r})}) = 0; \Delta G_{\text{обр}}^0(\text{H}_{2(\text{r})}) = 0; \Delta G_{\text{обр}}^0(\text{NH}_{3(\text{r})}) = -16,66 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = 2\Delta G_{\text{обр}}^0(\text{NH}_3) - [3\Delta G_{\text{обр}}^0(\text{H}_2) + \Delta G_{\text{обр}}^0(\text{N}_2)],$$

$$\Delta G_{\text{реакц}}^0 = -33,32 \text{ кДж},$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G_{\text{реакц}}^0}{RT}} = e^{-\frac{-33,32 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298}} = e^{13,44} = 6,9 \cdot 10^5.$$

Так как $\Delta G_{\text{реакц}}^0 < 0$, а $K \gg 1$, то в системе при стандартных условиях преобладают продукты.

Вопросы и задачи для самоконтроля



1. Сформулируйте условия химического равновесия с позиции термодинамики химических реакций.
2. Приведите примеры обратимых и необратимых реакций.
3. Перечислите факторы, влияющие на химическое равновесие.
4. Чем отличается концентрационная константа равновесия от термодинамической?

5. Как связаны между собой константы равновесия K_C и K_p для газовой реакции?

6. Какую размерность имеет константа равновесия для реакции, протекающей: а) без изменения числа молей; б) с уменьшением числа молей на единицу; в) с увеличением числа молей на единицу.

7. Каким образом по величине константы равновесия можно судить о степени превращения, концентрации веществ при равновесии и направлении процесса?

8. Почему изменение температуры в равновесной системе приводит к смещению равновесия?

9. Как изменяется константа равновесия при увеличении температуры для экзотермической и эндотермической реакций?

10. Влияет ли температура на равновесие реакций с $\Delta H_{\text{реакц}}^0 = 0$?

11. Назовите факторы, позволяющие смещать равновесие, не изменяя константы равновесия.

12. В какую сторону сместится равновесие реакции $\text{COCl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$, если ввести в равновесную систему один моль инертного газа при: а) $V = \text{const}$; б) $p = \text{const}$.

13. Так как константа равновесия обратимой реакции K не зависит от концентрации или давления реагентов, то каким образом на практике можно добиться более полного превращения реагентов в продукты при постоянной температуре?

14. Какую размерность должны иметь значения констант равновесия при расчете значений ΔG^0 по уравнению (2.17)?

15. Как коэффициент распределения связан с концентрацией распределяемого вещества в фазах?

16. Каким образом выгоднее проводить экстракцию вещества: большими порциями экстрагента с меньшим числом экстракций или малыми порциями, но с большим числом экстракций?

17. Как повысить степень извлечения вещества из водной фазы в органическую при постоянной температуре?

18. Каким образом можно изменить направление процесса на противоположное?

19. Как образуются названия констант равновесия различных физико-химических процессов? Приведите примеры.

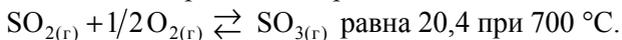
20. Приведите конкретные примеры, иллюстрирующие принцип Ле Шателье.

21. Чем различаются энергия Гиббса и химический потенциал?

22. Что такое активность?

23. В каком случае активность совпадает по величине с концентрацией?

24. Константа равновесия реакции



Найдите K_C для реакции $\text{SO}_{3(\text{r})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{r})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{r})}$ и для реакции $2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$.

25. Константа равновесия реакции $\text{I}_{2(\text{r})} + \text{Br}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{IBr}_{(\text{r})}$ при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$ равна 280. Некоторое количество IBr поместили в закрытый сосуд и привели систему в равновесие. При равновесии давление IBr составляло 0,2 атм. Каковы парциальные давления $\text{I}_{2(\text{r})}$ и $\text{Br}_{2(\text{r})}$ в указанных условиях?

26. При определенной температуре 2 моля COCl_2 в сосуде объемом 1 л диссоциировали на 50% с образованием CO и Cl_2 по реакции $\text{COCl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$. Сколько COCl_2 следует поместить в данный сосуд, чтобы при той же температуре продиссоциировало 25% всего количества COCl_2 ?

27. При давлении 10 атм и температуре $200 \text{ }^\circ\text{C}$ степень диссоциации газообразного аммиака составляет 96%. Определите K_p реакции термической диссоциации аммиака $\text{NH}_3 \rightleftharpoons 0,5\text{N}_2 + 1,5\text{H}_2$.

28. Растворимость кофеина в воде при 289 К равна 13,5 г/л, а его растворимость в диэтиловом эфире 0,44 г/л. Найдите значение коэффициента распределения кофеина между водой и диэтиловым эфиром при 289 К.

Сколько миллиграммов кофеина растворится в слое диэтилового эфира после достижения равновесия при встряхивании 100 см^3 водного раствора, содержащего 10 мг кофеина, с 10 см^3 диэтилового эфира при $T = 289 \text{ К}$? Сколько миллиграммов кофеина останется в водном слое после трех таких экстракций?

29. Растворимость желтого фосфора в воде при 283 К равна 0,003 г/л. При той же температуре его растворимость в дисульфиде

углерода равна $8,8 \cdot 10^3$ г/л. Определите объем дисульфида углерода, необходимый для удаления 99,9% желтого фосфора, растворенного в 100 мл водного раствора, за одну экстракцию.

30. Какое влияние на положение равновесия реакции $C_{(ТВ)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{(г)}$, $\Delta H = 119,8$ кДж окажет: а) добавление $CO_{2(г)}$; б) добавление $C_{(ТВ)}$; в) подвод теплоты; г) сжатие системы; д) введение катализатора; е) удаление $CO_{(г)}$?

31. Как повлияют на численное значение константы равновесия экзотермической реакции следующие изменения: а) удаление реагента; б) удаление продукта; в) повышение полного давления; г) понижение температуры?

32. Вычислите $\Delta G_{\text{реакц}}^0$ при 298 К и константу равновесия для реакции диссоциации H_2O :



Как связаны значения ΔG^0 и константа равновесия с положением равновесия?

33. Константа равновесия реакции $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ при 693 К равна 50. Будет ли происходить образование йодистого водорода при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л):

- а) $H_2 - 2$, $I_2 - 5$, $HI - 10$;
- б) $H_2 - 1,5$, $I_2 - 0,25$, $HI - 5$;
- в) $H_2 - 1,0$, $I_2 - 2,0$, $HI - 10$.

34. Концентрация иона K^+ в плазме крови равна $5,0 \cdot 10^{-3}$ М, а его концентрация в клеточной жидкости мышечных тканей 0,15 М. Плазма крови и клеточная жидкость разделяются полупроницаемыми мембранами, которые являются проницаемыми, в основном, для иона K^+ . Определите ΔG^0 процесса переноса 1 моля ионов K^+ из плазмы крови в клеточную жидкость при температуре тела 37 °С.

35. Раствор слабой кислоты HA с концентрацией 0,10 моль/л имеет $pH = 5,83$ при 25 °С. Найдите ΔG^0 реакции диссоциации этой кислоты.

36. Температура реакции, стандартное изменение энтальпии и константа равновесия связаны следующим линейным уравнением:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const.}$$

Объясните, как можно использовать это уравнение для определения ΔH , располагая значениями констант равновесия при разных температурах. Выведите приведенное выше выражение с помощью уравнения (2.17).

37. Рассчитайте среднее изменение энтальпии в реакции $\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{r})}$ по константам равновесия: $K_p = 4,08 \cdot 10^{-4}$ при $T = 2000 \text{ K}$; $K_p = 36 \cdot 10^4$ при $T = 2500 \text{ K}$.

38. При какой температуре константа равновесия K_p реакции $\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{O}_{(\text{r})}$ окажется равной единице? Зависимостью ΔH^0 от температуры можно пренебречь. Необходимые для расчета данные возьмите из справочника [9].

3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая термодинамика позволяет решить вопрос о принципиальной возможности или невозможности самопроизвольного протекания процесса, однако она не в состоянии ответить на вопрос: какова скорость протекания реакции? Например, по уравнениям



казалось бы, можно сделать вывод о том, что реакции окисления оксида азота и водорода идут достаточно быстро. Действительно, обе эти реакции имеют большие отрицательные значения энергий Гиббса. В то же время известно, что реакция (3.1) идет практически мгновенно, тогда как в стандартных условиях скорость реакции (3.2) пренебрежимо мала. Скорость и механизм протекания химических процессов, а также зависимость их от различных факторов изучает химическая кинетика.

3.1. Скорость химической реакции

Скорость химической реакции, как любого процесса, определяется по тем изменениям, которые происходят за данный промежуток времени. Скорость можно выразить через первую производную от концентрации любого участвующего в реакции вещества по времени. В силу того что вещества реагируют в стехиометрических количествах, для реакции (1.4) можно записать:

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{\nu_B} \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dC_C}{d\tau} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dC_D}{d\tau}$$

или

$$v = -\frac{1}{\nu_A} \frac{d[A]}{d\tau} = \dots, \quad (3.3)$$

где C_A, C_B, \dots или $[A], \dots$ – концентрации компонентов реакции; τ – время, ν_A, ν_B, \dots – стехиометрические коэффициенты уравнения при данных компонентах.

Скорость химической реакции изменяется во времени, так как во времени непрерывно меняются количества реагирующих веществ.

Скорость расходования реагентов или образования продуктов можно выразить следующим образом: $v_i = \pm \frac{dC_i}{d\tau}$.

Скорость реакции – это изменение концентрации веществ (реагентов или продуктов) в единицу времени.

Упражнение 3.1. Используя рис.3.1, определите скорость расходования NO_2 в моменты времени $\tau = 0$ и $\tau = 200$ с для реакции $2\text{NO}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$. Как связана скорость расходования NO_2 со скоростью образования NO и O_2 ?

Решение.

Скорость химической реакции в любой момент времени определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой в соответствующий момент времени. Выполним расчеты, используя данные рис. 3.1.

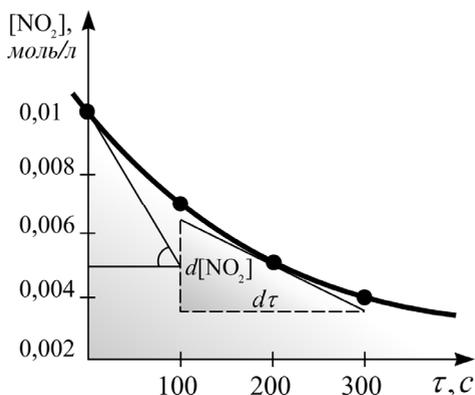


Рис. 3.1. Зависимость концентрации NO_2 от времени

$$1) \tau = 0 \text{ с}, \quad v = -\frac{d[\text{NO}_2]}{d\tau} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$$

$$\tau = 200 \text{ с}, \quad v = -\frac{d[\text{NO}_2]}{d\tau} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$$

2) поскольку по реакции из каждых двух молей NO_2 образуются два моля NO и один моль O_2 , то $-\frac{d[\text{NO}_2]}{d\tau} = \frac{d[\text{NO}]}{d\tau} = 2\frac{d[\text{O}_2]}{d\tau}$ или $v(\text{NO}_2) = v(\text{NO}) = 2v(\text{O}_2)$.

Упражнение 3.2. Найдено, что скорость расходования озона в реакции $2\text{O}_3(\text{г}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{г})$ за некоторый промежуток времени равна $9,0 \cdot 10^{-3}$ атм/с. Какова скорость образования O_2 за этот же промежуток времени?

Решение.

Воспользуемся соотношениями (3.3) и запишем:

$$\frac{1}{2}v(\text{O}_3) = \frac{1}{3}v(\text{O}_2) \quad \text{или}$$

$$v(\text{O}_2) = \frac{3}{2} \cdot v(\text{O}_3) = \frac{3}{2} \cdot 9 \cdot 10^{-3} = 13,5 \cdot 10^{-3} \text{ атм/с}$$

Скорость реакции зависит от многих факторов: природы и концентрации реагентов, давления и температуры, катализаторов и ряда других факторов, связанных с конкретными условиями проведения реакции (среда, форма и материал сосуда, освещенность и т.д.). Большое влияние на скорость химической реакции оказывает физическое состояние исходных веществ и продуктов реакции.

Если все компоненты реакционной системы находятся в одной фазе, то такие реакции называются гомогенными (газовые реакции, реакции в жидком растворе) и скорость их легче поддается математическому описанию.

Если компоненты реакционной системы находятся в разных фазах, то такие реакции называются гетерогенными. Кинетика гетерогенных реакций более сложная, зависит от величины поверхности раздела фаз. Гетерогенными являются, например, реакции между твердым веществом и жидкостью (растворение металла в кислоте), между твердым веществом и газом (окисление металлов), между несмешивающимися жидкостями (гидролиз жиров).

3.2. Зависимость скорости гомогенной химической реакции от концентрации

Так как химические взаимодействия осуществляются, как правило, через столкновения, то частота столкновений, а соответственно, концентрация будут определять скорость реакции.

Скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторую степень.

Математическое уравнение, связывающее скорость с концентрациями реагентов, называется уравнением скорости или кинетическим уравнением.

Так, для реакции (1.4) уравнение скорости или кинетическое уравнение может быть записано:

$$v = kC_A^{n_A} C_B^{n_B} \quad (3.4)$$

уравнение скорости или кинетическое уравнение

Коэффициент пропорциональности k в уравнении (3.4) называется константой скорости реакции; $k = v$ при $C_A = C_B = 1$. Константа скорости зависит от тех же факторов, что и скорость, за исключением изменения концентрации реагирующих частиц. Численное значение константы скорости зависит от выбора единиц времени и концентрации. Размерность ее определяется уравнением скорости, т.е. зависит от порядка реакции.

Порядок реакции – показатель степени при концентрации в уравнении скорости реакции: $n = n_A + n_B$, где n – **общий порядок** реакции, n_A и n_B – **частные порядки** по соответствующим реагентам. Порядок реакции может принимать различные значения: 0, 1, 2, 3, дробное и даже отрицательное. Порядок реакции является чисто эмпирической величиной. Следовательно, уравнение скорости или кинетическое уравнение каждой химической реакции необходимо определять экспериментально, его нельзя предсказать по виду химического уравнения, необходимо знать механизм реакции. Исключения составляют элементарные, простые по механизму реакции, протекающие в одну стадию.

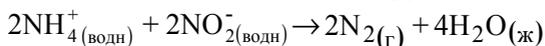
Если реакция (1.4) представляет собой элементарную реакцию, то $n_A = \nu_A$; $n_B = \nu_B$ и кинетическое уравнение вытекает из стехиометрического уравнения:

$$v = k C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B} \quad (3.5)$$

уравнение скорости для элементарной реакции.

Уравнение скорости для элементарной реакции получило название **закона действующих масс в кинетике (ЗДМ кинетики)**. Уравнение скорости позволяет легко определять концентрации исходных веществ или продуктов в любой момент времени, а также время, необходимое для определенной степени превращения реагентов.

Упражнение 3.3. Кинетическое уравнение реакции



имеет вид $v = k C_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{NO}_2^-}$. Укажите порядок реакции по NH_4^+ и NO_2^- и общий порядок реакции.

Решение.

Из кинетического уравнения вытекает, что приведенная реакция является реакцией первого порядка по NH_4^+ и NO_2^- . Общий порядок реакции равен двум.

Упражнение 3.4. Гипотетическая реакция протекает по уравнению $A + B + C \rightarrow F + D$. Установлено, что при увеличении концентрации вещества А в 2 раза скорость реакции не меняется, при увеличении концентрации вещества В в 2 раза скорость реакции возрастает в 4 раза, при увеличении концентрации вещества С в 3 раза скорость реакции возрастает в 3 раза. Напишите уравнение скорости этой реакции. Каков порядок этой реакции по каждому из реагентов (А, В, С) и ее общий порядок?

Решение.

Скорость данной реакции не зависит от концентрации вещества А, следовательно, порядок по этому веществу равен нулю. Скорость реакции зависит от концентрации вещества С в первой степени, а вещества В – во второй степени, следовательно, порядок реакции по реагенту С равен единице, а по реагенту В – двум. Общий порядок реакции равен трем.

Уравнение скорости реакции:

$$v = kC_A^0 \cdot C_B^2 \cdot C_C^1 = k C_B^2 \cdot C_C.$$

3.3. Уравнение скорости для реакции первого порядка. Период полупревращения (полураспада)

Рассмотрим реакцию первого порядка общего вида: $A \rightarrow B$. Обозначим начальную концентрацию вещества А через C_0 , а текущую концентрацию вещества А через C . Уравнение скорости (3.5) для реакции первого порядка в дифференциальной форме имеет вид:

$$v = - \frac{dC}{d\tau} = kC. \quad (3.6)$$

Разделим переменные, проинтегрируем:

$$\frac{dC}{C} = -k d\tau; \quad \ln C = k\tau + B.$$

Определим постоянную интегрирования В из начальных условий реакции: при $\tau = 0$ и $C = C_0$, $B = \ln C_0$. Уравнение зависимости концентрации от времени:

$$C = C_0 e^{-k\tau} \text{ или } \ln C = \ln C_0 - k\tau. \quad (3.7)$$

Логарифмическая форма уравнения представляет собой уравнение прямой линии.

Время, необходимое для полного завершения реакции первого порядка, равно бесконечности, так как при $C \rightarrow 0$ $\tau \rightarrow \infty$. Для реакции первого порядка важной характеристикой является время половинного превращения вещества (или период полураспада $\tau_{1/2}$). Период полураспада для реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации вещества.

$$\text{Если } C = C_0/2, \text{ то } \tau_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C_0/2} = \frac{\ln 2}{k},$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} - \quad (3.8)$$

период полупревращения (полураспада) реакции первого порядка.

К реакциям первого порядка относятся реакции фотохимической диссоциации, изомеризации, радиоактивного распада.

График зависимости $C = f(\tau)$ для реакции первого порядка удобнее представлять в логарифмической форме (рис. 3.2), так как в этом случае получается линейная зависимость.

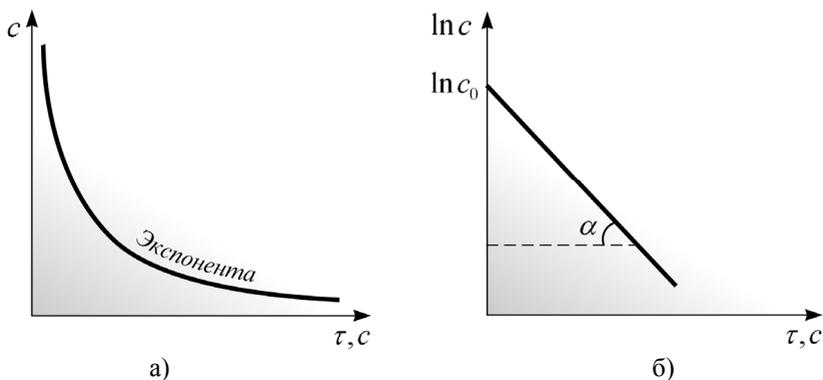


Рис. 3.2. Зависимость концентрации исходного вещества от времени для реакции первого порядка в простой (а) и логарифмической (б) формах

Константу скорости в этом случае можно определить по тангенсу угла наклона логарифмической зависимости:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln C_0 - \ln C}{\tau} = k.$$

Упражнение 3.5. Какая часть земных запасов ^{239}Pu сохранится к 3000-му году? Период полураспада ^{239}Pu 24400 лет.

Решение.

Значение константы скорости распада ^{239}Pu находим через период полураспада:

$$k = \frac{0,693}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{24400} = 2,84 \cdot 10^{-5} \text{ год}^{-1}.$$

Обозначим через C_0 , концентрацию ^{239}Pu в настоящее время (~2000 г.), через C – концентрацию нераспавшегося ^{239}Pu к 3000-му году. Определим C/C_0 из уравнения $\ln C = \ln C_0 - k\tau$.

$$\ln C/C_0 = -k\tau, \quad \ln C/C_0 = -2,84 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3 = -0,0284, \\ C/C_0 = 0,97.$$

3.4. Уравнения скорости для реакций высшего порядка

Рассмотрим наиболее простой случай, когда реакции



являются одностадийными, а реагирующие вещества вступают в реакцию в одинаковых количествах и присутствуют в одинаковых концентрациях.

Данные реакции происходят в результате столкновения и взаимодействия либо двух молекул А и В (реакция (3.9)), либо трех молекул А, В и D (реакция (3.10)). Скорость этих реакций пропорциональна произведению концентраций исходных веществ. Обозначим исходные концентрации $C_0(A) = C_0(B) = C_0(D) = C_0$, а текущие концентрации $C(A) = C(B) = C(D) = C$. Дифференциальные уравнения скорости реакций второго и третьего порядков имеют вид:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = kC^2, \quad v = -\frac{dC}{d\tau} = kC^3.$$

Интегрируя дифференциальные уравнения, получим уравнения скорости реакций второго и третьего порядков:

$$1/C - 1/C_0 = k\tau - \text{уравнение скорости реакции второго порядка} \quad (3.11)$$

$$1/C^2 - 1/C_0^2 = k\tau - \text{уравнение скорости реакции третьего порядка} \quad (3.12)$$

Из уравнений (3.11) и (3.12) следует, что для реакции второго порядка зависимость $1/C$ от τ представляет собой прямую линию, а для реакций третьего порядка линейная зависимость будет для $1/C^2$ от τ .

Упражнение 3.6. При исследовании реакции $A_{2(r)} \rightarrow 2A_{(r)}$ установлено, что в ходе процесса давление в системе изменяется следующим образом (табл. 1.1.):

Таблица 1.1.

Время, с	0	42	105	242	480	840
Давление, атм	0,478	0,521	0,575	0,654	0,733	0,799

Определите по этим данным порядок реакции и константу скорости.

Решение.

Один из способов определения порядка реакции – построение графиков зависимости концентрации от времени. Если линейный график получен для зависимости $\lg C$ или $\ln C$ от τ , то эта реакция первого порядка. Если линейный график получен для $1/C$ от τ – реакция второго порядка.

Так как в газовых реакциях изменение концентраций веществ пропорциональны изменению давления в системе, то текущие концентрации можно заменить давлениями:

$$p(A_2) = p_0 - \Delta p; \quad p(A) = 2\Delta p.$$

В результате реакции меняется число молей (из одного моля A_2 образуется два моля A). Рассчитаем текущие концентрации A_2 и A . Составим таблицу 1.2., в которую включены и значения, необходимые для построения графиков.

Таблица 1.2.

Время, с	Давление, атм	Δp , атм	$p(A_2)$, атм	$p(A)$, атм	$\ln p(A_2)$	$1/p(A)$
0	0,478	0	0,478	0	-0,738	2,09
42	0,521	0,043	0,435	0,086	-0.832	2,30
105	0,575	0,097	0,381	0,194	-0,965	2,62
242	0,654	0,176	0,302	0,352	-1,197	3,31
480	0,733	0,255	0,223	0,510	-1,457	4,29
840	0,799	0,321	0,157	0,642	-1,851	6,37

Для определения порядка реакции построим графики зависимости значений $\ln p(A_2)$, и $1/p(A)$ от времени τ (рис. 3.3). Как следует из рис. 3.3, линейный вид имеет только график зависимости

$1/p(A)$ от времени. Таким образом, порядок обсуждаемой реакции равен двум, а кинетическое уравнение имеет вид $v = kC_A^2$.

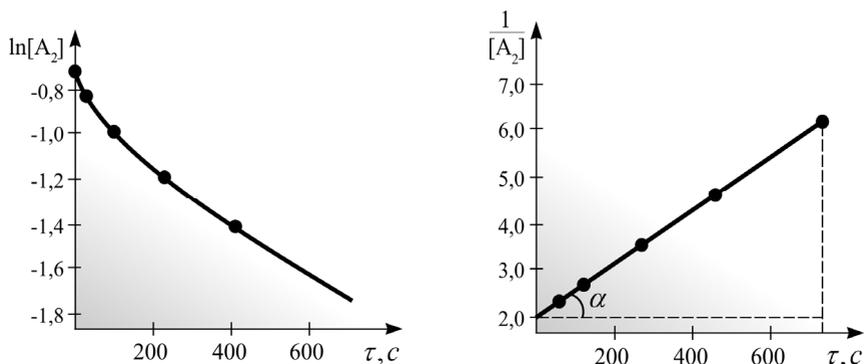


Рис. 3.3. Изменение концентрации вещества A_2 во времени:
 а – $\ln p(A_2)$ от τ ; б – $1/p(A)$ от τ

Константу скорости реакции находим из графика по тангенсу угла наклона прямой линии:

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{6,37 - 2,09}{840} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ атм}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

3.5. Зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ. Энергия активации

Скорость химической реакции зависит от числа столкновений реагирующих частиц (молекул, ионов, атомов и радикалов). Однако лишь незначительная доля из общего числа столкновений является эффективной, т.е. приводит к образованию продуктов. Только активные частицы, способные преодолеть энергетический барьер, разделяющий исходное и конечное состояние системы, вступают в химическую реакцию. Величина энергетического барьера зависит от химической природы взаимодействующих между собой частиц, так как различны причины его возникновения. Например, если в растворе реагируют ионы противоположного заряда, то энерги-

ческого барьера практически нет. Если реагирующие частицы – атомы или радикалы, то энергетический барьер тоже невелик, так как возникает в основном из-за отталкивания электронных облаков сближающихся частиц. Если реагируют валентно-насыщенные молекулы, то энергетический барьер уже значителен, так как возникает не только из-за отталкивания электронных облаков, но также из-за необходимости разрыва химических связей в исходных веществах и перераспределения электронной плотности.

Кроме того, для начала перестройки связей, сталкивающиеся молекулы должны иметь не только достаточную энергию, но и определенную взаимную ориентацию. Другими словами, атомы или молекулы в момент столкновения должны быть правильно ориентированы для образования между ними новых связей.

Если реагируют, например, два атома водорода, то безразлично, каким образом столкнутся атомы, так как электронная плотность атома водорода имеет сферическую симметрию. Перекрытие s -орбиталей произойдет в любом месте.

Если же сближаются атомы водорода и галогена, то место их соприкосновений безразлично. Электронная плотность валентных p -орбиталей галогена распределена в пространстве сложным образом. Если атом водорода подходит к p -орбитали со спаренными электронами, то перекрытие невозможно и реакция не происходит. Только одна p -орбиталь, имеющая неспаренный электрон, может перекрываться с s -орбиталью атома водорода, образуя химическую связь. Чем сложнее пространственное строение реагирующих частиц, тем сильнее скорость реакции зависит от их взаимной ориентации.

Потенциальный (энергетический) барьер, который должны преодолеть реагирующие частицы, принято называть энергией активации.

Энергия активации (E_a , кДж/моль) – это избыточная энергия по сравнению со средним ее значением, которой должны обладать взаимодействующие частицы для совершения химического превращения, или энергия, необходимая для перехода системы в состояние активированного комплекса.

Энергетические изменения в реагирующей системе удобно представлять в виде энергетических профилей пути реакции (рис. 3.4). Переходное состояние системы отвечает образованию

активированного комплекса. В активированном комплексе как бы объединяются полуразрушенные молекулы исходных веществ и полуобразовавшиеся молекулы продуктов.

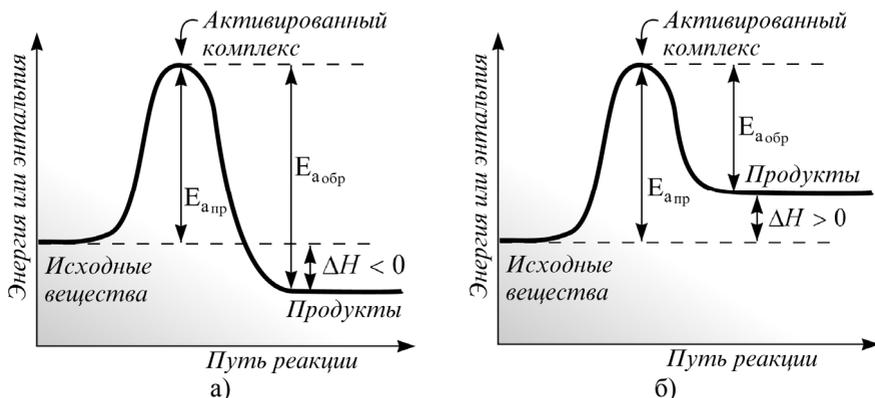


Рис. 3.4. Энергетические профили экзотермической (а) и эндотермической (б) реакций

Если реакция обратима, то энергия активации прямой реакции ($E_{a\text{ пр}}$) связана с энергией активации обратной реакции ($E_{a\text{ обр}}$) через тепловой эффект $E_{a\text{ пр}} - E_{a\text{ обр}} = \Delta H$.

Чем больше энергия активации реакции E_a , выше энергетический барьер, тем труднее идет реакция и меньше ее скорость. Реакции с большой величиной энергии активации нуждаются в инициировании, т.е. переводе молекул реагентов в возбужденное (активное) состояние за счет внешних источников энергии (теплоты, света, электрического поля и т.п.).

Энергия активации реакции зависит от природы реагирующих частиц. Существуют приближенные методы оценки величины энергии активации E_a в зависимости от энергии связи (E) в реагирующих частицах. Средние значения E_a для разных по химической природе частиц приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3.

Тип реакции	Природа реагирующих частиц	Энергия активации, кДж/моль
$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$	Валентно-насыщенные молекулы	$E_a \approx 80 \div 240$ или $E_a \approx 0,3(E_{A-A} + E_{B-B})$
$A_2 \rightarrow A + A$	Валентно-насыщенные молекулы	$E_a = E_{A-A}$
$A + A \rightarrow A_2$	Атомы, свободные радикалы	$E_a \approx 0 \div 60$
$A^+ + B^- \rightarrow AB$	Ионы, частицы с зарядами противоположного знака	$E_a \approx 0 \div 60$

При обычных условиях ($T = 298$ К) достаточно быстро протекают реакции, энергии активации которых не превышают 100 кДж/моль. Как правило, – это реакции с участием ионов, свободных атомов и радикалов.

Зависимость скорости химической реакции от энергии активации и от взаимной ориентации частиц выражается следующим образом:

$$k = p \cdot z \cdot e^{-E_a/RT} = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{– уравнение Аррениуса,} \quad (3.13)$$

где p – стерический фактор или фактор вероятности; z – число столкновений реагирующих частиц в 1 см^3 в секунду; A – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации.

Стерический фактор учитывает не только определенную ориентацию реагирующих частиц, но и продолжительность контакта частиц в момент столкновения. Если время контакта очень мало, частицы не успевают осуществить перераспределение электронных плотностей. В этом случае частицы, отталкиваясь, расходятся без изменения. Стерический фактор зависит от природы реагентов и может меняться от 1 до 10^{-8} ; для некоторых ионных реакций, протекающих в растворах, стерический фактор может быть больше единицы.

Упражнение 3.7. Выделите среди перечисленных ниже реакций группу быстрых и группу медленных реакций, исходя из природы реагирующих частиц. Оцените приблизительно величину энергии активации каждой реакции.

- | | |
|---|---|
| а) $C + O_2 \rightarrow CO_2$; | б) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$; |
| в) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$; | г) $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$; |
| д) $Cl \cdot + Cl \cdot \rightarrow Cl_2$; | е) $H \cdot + H \cdot \rightarrow H_2$ |

Решение.

Группу быстрых реакций составляют реакции взаимодействия ионов (в, г), рекомбинации свободных радикалов (д, е); $E_a = 0 \div 60$ кДж/моль. Группу медленных реакций составляют реакции взаимодействия валентно-насыщенных молекул (а, б); $E_a = 80 \div 240$ кДж/моль.

3.6. Зависимость скорости реакции от температуры

Скорости большинства химических реакций нелинейно возрастают с увеличением температуры, так как повышение температуры увеличивает долю молекул, энергия которых превышает минимум, необходимый для осуществления реакции (т.е. превышает по величине E_a). Кривые распределения молекул по кинетической энергии, известные в физике как кривые распределения Максвелла, хорошо иллюстрируют увеличение числа молекул, обладающих повышенной энергией, при повышении температуры (рис. 3.5).

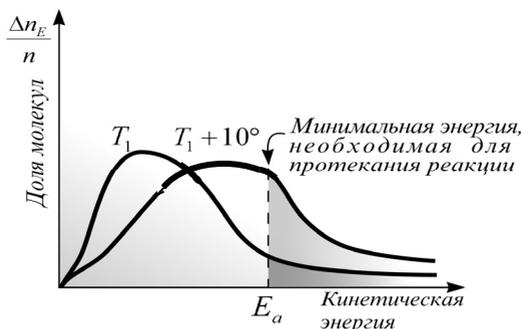


Рис 3.5. Распределение молекул по кинетической энергии E ,
доля молекул с $E \geq E_a$

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса (3.11). Логарифмическая форма этого уравнения

$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3.14)$$

представляет собой линейную зависимость $\ln k$ от $1/T$, удобную для экспериментального определения энергии активации (рис. 3.6). Из графика можно найти E_a по уравнению:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d \ln k}{d(1/T)} = - \frac{E_a}{R}. \quad (3.15)$$

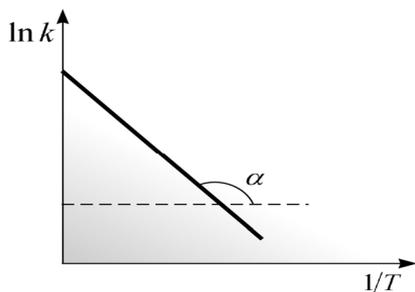


Рис. 3.6. Зависимость $\ln k$ от $1/T$
для химической реакции

Уравнение Аррениуса подтверждает справедливость приближенного (эмпирического) **правила Вант-Гоффа: при повышении температуры на 10° скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза:**

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^n, \quad (3.16)$$

где $n = \frac{T_2 - T_1}{10}$, γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа;

$$\gamma = 2 \div 4.$$

Упражнение 3.8. Определите, во сколько раз изменится скорость реакции при увеличении температуры от 20 до 30 °С (вычислите k_2/k_1). Энергия активации реакции равна 83,7 кДж/моль. Сравните полученный результат с приближенным правилом Вант-Гоффа.

Решение.

Записав уравнение Аррениуса для двух различных температур, можно получить выражение, которое связывает две соответствующие константы скорости, но из которого исключена постоянная A :

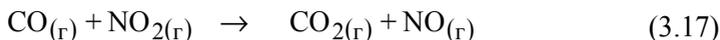
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{R(T_1 T_2)} = \frac{83,7}{8,314 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{(303 - 293)}{303 \cdot 293}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = 1,1336, \quad \frac{k_2}{k_1} = \frac{v_{30^\circ\text{C}}}{v_{20^\circ\text{C}}} = 3,1;$$

по правилу Вант-Гоффа $\gamma = v_{T+10}/v_T = 2 \div 4$.

Таким образом, значения k_2/k_1 и γ хорошо согласуются.

Упражнение 3.9. Для температурной зависимости константы скорости реакции



получены следующие данные:

Таблица 1.4.

Температура, °С	600	650	700	750	800
k , л/(моль·с)	0,21	0,52	1,12	2,18	3,90

Постройте график зависимости $\ln k$ от $1/T$ и определите энергию активации E_a . Рассчитайте предэкспоненциальный множитель.

Решение.

Для построения графика $\ln k$ от $1/T$ пересчитаем исходные данные и представим их в виде таблицы 1.5.

Таблица 1.5.

Температура, К	$1/T, \text{K}^{-1}$	$\ln k$
873	$1,145 \cdot 10^{-3}$	-1,553
923	$1,083 \cdot 10^{-3}$	-0,654
973	$1,028 \cdot 10^{-3}$	0,114
1023	$9,775 \cdot 10^{-3}$	0,778
1073	$9,320 \cdot 10^{-3}$	1,362

График зависимости $\ln k$ от $1/T$ представляет собой прямую линию (рис.3.7).

Энергию активации определяем через тангенс угла наклона прямой, используя выражение (3.13):

$$-\operatorname{tg} \alpha = \frac{2,915}{2,13 \cdot 10^{-4}} = \frac{E_a}{8,314}, \quad E_a = 113,8 \text{ кДж.}$$

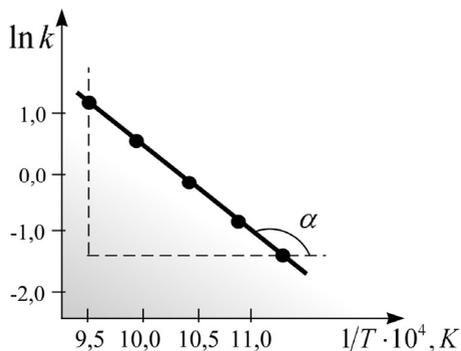


Рис 3.7. Температурная зависимость константы скорости реакции (3.17)

Для расчета предэкспоненциального множителя A воспользуемся уравнением Аррениуса (3.13) и подставим в него значение константы скорости для любой заданной температуры:

$$\ln A = \frac{E_a}{RT} + \ln k; \quad \ln A = 14,1; \quad A = 1,4 \cdot 10^6.$$

3.7. Механизм реакций

Механизм химической реакции – совокупность составляющих реакцию элементарных процессов.

В зависимости от механизма все реакции можно разделить на элементарные, протекающие по простейшему одностадийному механизму, и сложные реакции.

Элементарные одностадийные реакции классифицируются, в свою очередь, по молекулярности (количеству частиц, одновременно участвующих в реакции) на: **мономолекулярные** (в реакции участвует одна молекула), **бимолекулярные** (реакция осуществляется за счет столкновения двух молекул) и **тримолекулярные** (реакция осуществляется за счет одновременного столкновения трех молекул). Четырехмолекулярные и более реакции не известны, так как вероятность одновременного столкновения такого количества молекул совершенно ничтожна.

Кинетические уравнения элементарных одностадийных реакций, как правило, легко устанавливаются исходя из стехиометрического уравнения реакции. Мономолекулярные реакции подчиняются

уравнению скорости первого порядка, $v = \pm \frac{dC}{d\tau} = kC$; бимолеку-

лярные – второго порядка, $v = \pm \frac{dC}{d\tau} = kC^2$, тримолекулярные –

третьего порядка, $v = \pm \frac{dC}{d\tau} = kC^3$.

Если экспериментальный порядок реакции не соответствует стехиометрическим коэффициентам уравнения или молекулярности, то такая реакция является сложной.

Сложные реакции, а их подавляющее большинство, представляют собой **совокупность элементарных одностадийных процессов**.

Уравнение скорости сложной реакции нельзя вывести на основании стехиометрического уравнения реакции в целом, оно зависит от относительных скоростей ее элементарных стадий.

Различают последовательные, параллельные и обратимые сложные реакции.

Последовательные реакции – реакции с промежуточными стадиями $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Для того чтобы определить, как при таком механизме концентрации веществ А, В и С зависят от времени (рис. 3.8), нужно решить систему кинетических уравнений для каждого вещества. Если реакция состоит из двух мономолекулярных стадий, то система уравнений скорости запишется следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{d\tau} = -k_1 C_A; \\ \frac{dC_B}{d\tau} = k_1 C_A - k_2 C_B; \\ \frac{dC_C}{d\tau} = k_2 C_B. \end{cases} \quad (3.18)$$

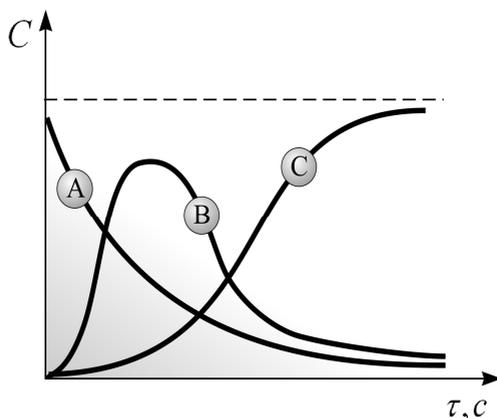


Рис. 3.8. Изменение концентраций веществ А, В и С для последовательной реакции с необратимыми стадиями ($k_2 > k_1$)

Наиболее важная особенность последовательных реакций – если одна из стадий обладает значительно меньшей скоростью, чем остальные, то общая скорость образования продукта определяется скоростью именно этой самой медленной стадии (лимитирующей

стадии). Лимитирующей стадией является та, у которой более высокая энергия активации (рис. 3.9) или наименьшее значение стericкого фактора.

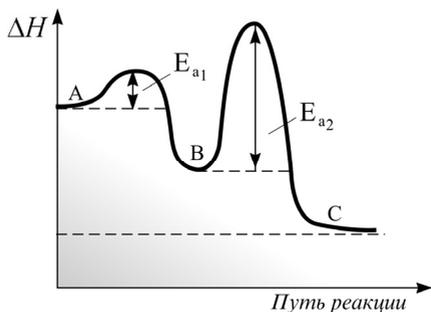


Рис. 3.9. Энергетический профиль последовательной реакции с лимитирующей второй стадией

Параллельные реакции – реакции, идущие одновременно по нескольким направлениям с образованием различных продуктов (рис. 3.10 и 3.11):

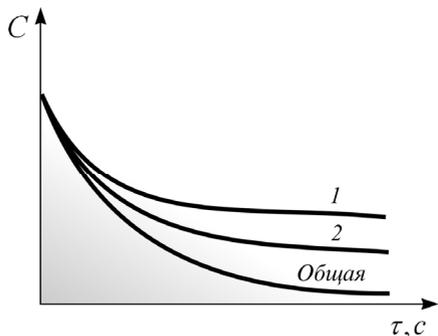
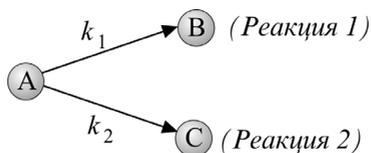


Рис. 3.10. Изменение концентрации вещества А для двух параллельных реакций

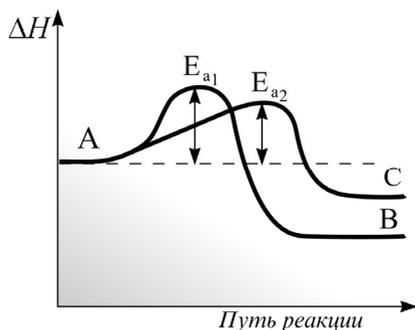


Рис. 3.11. Энергетический профиль параллельных реакций

Если реакции различаются по скорости, то реакцию, обладающую большей скоростью, называют основной (главной), а остальные побочными. Если каждая стадия мономолекулярна, то общую скорость расщепления вещества А можно выразить следующим уравнением:

$$v = \frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A + k_2 C_A = C_A (k_1 + k_2). \quad (3.19)$$

Обратимые реакции характеризуются, как правило, состоянием химического равновесия. Константа равновесия для элементарных обратимых реакций может быть выведена из условия равенства скоростей прямой ($v_{пр}$) и обратной ($v_{обр}$) реакций (рис. 3.12).

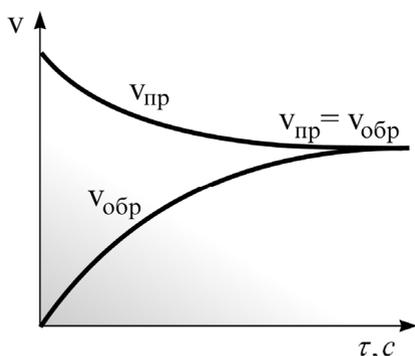


Рис. 3.12. Изменение скорости обратимой реакции во времени

Если обратимая реакция (2.3) простая по механизму, то уравнения скорости можно записать на основании стехиометрического уравнения:

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [A]^{v_A} [B]^{v_B}, \quad v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [C]^{v_C} [D]^{v_D}.$$

При достижении равновесия $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$

$$k_{\text{пр}} [A]^{v_A} [B]^{v_B} = k_{\text{обр}} [C]^{v_C} [D]^{v_D}.$$

После преобразования этого равенства имеем:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}} = K_C$$

$$\text{или } \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{C_C^{v_C} C_D^{v_D}}{C_A^{v_A} C_B^{v_B}} = K_C = \text{const при } T = \text{const},$$

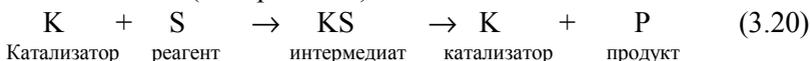
где K_C – константа равновесия.

Большинство реальных процессов представляет собой различное сочетание параллельных, последовательных и обратимых реакций.

3.8. Катализ

Катализ – это явление инициирования или увеличения скорости химической реакции под действием веществ, называемых катализаторами.

Катализатор – вещество, которое изменяет скорость химической реакции, но само в результате данного процесса остается неизменным и в том же количестве. Принцип действия катализатора заключается в том, что катализатор создает новый путь протекания реакции, образуя с реагентом промежуточное неустойчивое соединение (интермедиат):



Катализатор снижает величину энергии активации реакции, так как стадия образования и разложения интермедиата характеризуется меньшей энергией активации (рис. 3.13).

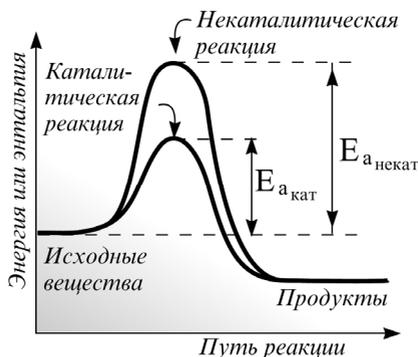


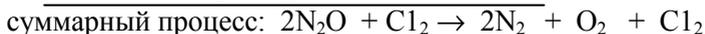
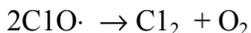
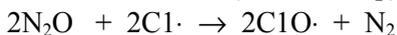
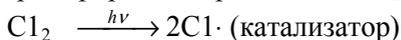
Рис 3.13. Энергетические профили каталитической и некаталитической реакций

Снижение энергии активации реакции на 5 кДж приводит к увеличению скорости реакции примерно в 10 раз. Кроме того, катализатор способствует благоприятной ориентации реагентов, то есть увеличивает стерический фактор, особенно в случае гетерогенного и ферментативного катализа.

В зависимости от реакционной системы и катализатора различают следующие виды катализа: гомогенный, кислотно-основной, гетерогенный, ферментативный и т.д.

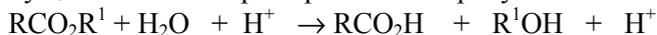
Гомогенный катализ. При гомогенном катализе и катализатор, и реакционная система находятся в одной фазе – жидкой или газовой. В этом случае реакция идет через ряд промежуточных стадий, в которых участвует катализатор. Каждая стадия имеет более низкую энергию активации, чем некаталитическая реакция.

Гомогенные газовые реакции в присутствии катализатора протекают, как правило, с участием радикалов по цепному механизму. Так, например, реакция разложения N_2O катализируется Cl_2 :



Примером гомогенного катализа может также служить **кислотно-основной** катализ. Многие реакции катализируются кисло-

тами или основаниями. Реакция гидролиза сложных эфиров и жиров существенно быстрее протекает в присутствии кислоты:



Гетерогенный катализ. При гетерогенном катализе катализатор представляет собой обычно твердое тело, а реагирующие вещества могут находиться в газовой фазе или растворе. Гетерогенный каталитический процесс – это сложный процесс, состоящий, как правило, из следующих последовательных стадий:

- 1) подвод реагентов к поверхности катализатора из объема системы;
- 2) адсорбция реагентов на поверхности катализатора;
- 3) химическая реакция между реагентами, находящимися в адсорбированном состоянии на поверхности катализатора;
- 4) десорбция продуктов;
- 5) отвод продуктов от поверхности катализатора в объем системы.

Механизм гетерогенного катализа в принципе не отличается от гомогенного, но сложнее из-за адсорбции. Адсорбцией называется концентрирование вещества на поверхности раздела фаз, в данном случае на поверхности катализатора. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом. Так как атомы (молекулы, ионы) поверхностного слоя адсорбента валентно-ненасыщенны, они обладают избыточной энергией по сравнению с атомами (молекулами, ионами), находящимися в объеме адсорбента, и вступают во взаимодействие с веществом среды.

В общем случае скорость гетерогенного каталитического процесса может определять любая самая медленная из перечисленных выше стадий, но на практике первую и последнюю стадии ускоряют, подводя реагенты и отводя продукты с потоком носителя. Весь процесс химического превращения сосредотачивается на поверхности катализатора. Исходные вещества, адсорбируясь на поверхности катализатора, переходят в более активное состояние. В результате этого гетерогенная каталитическая реакция осуществляется значительно легче и с меньшей величиной энергии активации.

Ферментативный катализ. Катализ с участием особых молекул – ферментов – называется ферментативным. Ферменты – это крупные молекулы белковой природы (их относительная молекулярная масса от 10^5 до 10^7). В молекулах ферментов имеются

трехмерные полости определенного размера и формы. На поверхности полости располагаются активные центры. Действие ферментов заключается в образовании промежуточного соединения в виде комплекса фермент-субстрат. Затем этот комплекс распадается и регенерирует фермент:



где Φ – фермент, S – субстрат, ΦS – комплекс, P – продукт реакции.

Согласно современным теориям, молекула субстрата связывается с активным центром на поверхности фермента. Активность этого центра повышается в присутствии витаминов и различных микроэлементов (например, меди, марганца, железа и никеля).

Действие ферментов отличается большой избирательностью, фермент взаимодействует только с тем реагентом, с которым у него есть геометрическое и энергетическое соответствие (комплементарность). Ферментативный катализ приводит к существенному уменьшению энергии активации. Энергия активации реакций с участием ферментов снижается на 50 – 60 кДж, а скорость возрастает в сотни и даже в тысячи раз. Ферменты обладают наибольшей эффективностью при температуре функционирования живого организма. При температуре выше 50 – 60 °С разрушается их структура и они становятся неактивными.

3.9. Иницирование химических реакций

Реакции с $E_a < 100$ кДж/моль протекают при стандартных условиях достаточно быстро, реакции с $E_a > 100$ кДж/моль протекают очень медленно или совсем не идут, такие реакции необходимо иницировать или активировать. Катализ является одним из методов иницирования. На практике широко используют также методы иницирования, которые позволяют получать активные частицы (атомы, радикалы, ионы, возбужденные молекулы). Эти активные частицы легко и с большой скоростью вступают в дальнейшее взаимодействие. К таким методам относят термическое, фотохимическое и радиационно-химическое иницирование.

Термическое иницирование. Под действием температуры увеличивается доля активных молекул, что соответственно приводит к увеличению скорости реакций. Кроме того, под действием более высоких температур образуются активные частицы из-за разрушения связей в исходных молекулах, т.е. образуются активные атомы, радикалы или ионы.

Фотохимическое иницирование. Фотохимические реакции (фотолиз) возникают под влиянием видимого, ультрафиолетового и инфракрасного излучений с длиной волны 100 – 1000 нм. Поглощение электромагнитного излучения веществом приводит к возбуждению наружных электронных оболочек и появлению активных частиц (свободных атомов, радикалов). В основе фотохимии лежат два закона:

закон Гротгуса – Дрепера – только поглощаемое средой излучение может произвести её химическое превращение;

закон Эйнштейна – Штарка – каждый поглощенный квант ($h\nu$) может активировать на первом этапе только одну молекулу.

Эффективность фотохимического иницирования принято характеризовать с помощью квантового выхода. Квантовый выход (γ) – это отношение числа действительно прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов.

Среди многочисленных фотохимических реакций особое значение имеет реакция фотосинтеза, без которой не могла бы существовать жизнь на Земле:



Квантовый выход этой реакции близок к 0,1 на одну молекулу CO_2 или O_2 .

Вопросы и задачи для самоконтроля



1. Сформулируйте следующие понятия: активированный комплекс, скорость реакции, константа скорости, механизм реакции, порядок и молекулярность реакции, период полупревращения, катализатор, стерический фактор, энергия активации, элементарная реакция.

2. Приведите примеры влияния различных факторов на скорость химической реакции.

3. Что такое закон действующих масс (ЗДМ) в кинетике, как он связан с ЗДМ в термодинамике?

4. Приведите вывод уравнения скорости мономолекулярной реакции.

5. Приведите способы определения порядка (n) и константы скорости (k) реакции.

6. Почему молекулярность реакции целочисленна и не превышает трех, а порядок реакции может принимать целочисленные и дробные значения?

7. Приведите размерность констант скорости первого, второго и третьего порядков.

8. Как период полупревращения (полураспада) зависит от концентрации исходного вещества для реакции первого порядка?

9. В каких координатах графическая зависимость концентрации от времени будет линейной для реакции первого, второго и третьего порядков?

10. Почему для большинства реакций увеличение температуры приводит к росту скорости реакции? Какими уравнениями описывается зависимость скорости реакции от температуры?

11. Как энергия активации зависит от природы реагентов?

12. Какой вывод о скорости реакции (быстрая, медленная) можно сделать по величине энергии активации ($E_a = 0$, $E_a > 100$ кДж/моль)?

13. Какая зависимость существует между стехиометрическим уравнением реакции и уравнением скорости той же реакции?

14. Как скорость реакции зависит от энергии активации?

15. Какие способы инициирования химических реакций используются на практике?

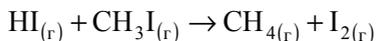
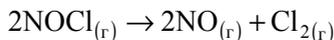
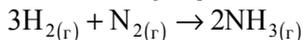
16. Каким образом катализатор влияет на скорость обратимой химической реакции?

17. Какие механизмы сложных реакций вы знаете?

18. Какая стадия будет являться лимитирующей для последовательных реакций? Какая стадия будет определяющей для параллельных реакций?

19. Изменяет ли катализатор величину константы равновесия обратимой реакции?

20. Для каждой из указанных ниже реакций определите соотношение между скоростью расходования каждого реагента и скоростью образования каждого продукта:



21. Экспериментально установлено, что скорость образования вещества С по реакции $2\text{A}_{(\text{r})} + \text{B}_{(\text{r})} \rightarrow \text{C}_{(\text{r})}$ не зависит от концентрации В и возрастает в четыре раза при увеличении вдвое концентрации вещества А. Напишите уравнение скорости данной реакции. Определите константу скорости рассматриваемой реакции, если при исходных концентрациях А и В 0,2 и 0,3 моль/л, соответственно, начальная скорость образования С равна $5 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·мин). Чему должна быть равна начальная скорость реакции, если исходные концентрации А и В равны 0,3 и 0,5 моль/л соответственно?

22. Установлено, что вещество разлагается по реакции первого порядка. Если известна константа скорости $k = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, то какой период полупревращения имеет эта реакция? За какое время разложится $3/4$ и $7/8$ от исходного количества вещества?

23. По данным измерений образец трития ${}^3_1\text{H}$ испускал 1200 β -частиц за 1 мин. Тот же образец через 10 месяцев испускал 1144 β -частиц за 1 мин. К какому значению периода полураспада трития приводят эти экспериментальные данные?

24. Пользуясь интегральной формой уравнения скорости реакции второго порядка $1/C = 1/C_0 + k\tau$, докажите, что период полупревращения такой реакции зависит от начальной концентрации реагентов, в отличие от реакций первого порядка.

25. Реакция, имеющая второй порядок по реагенту А, за 350 мин проходит на 50%. Если $C_0(\text{A}) = 1,35$ моль/л, то каково значение константы скорости этой реакции?

26. Объясните, почему некоторые реакции проходят очень медленно, несмотря на то, что реагирующие частицы обладают высокой энергией.

27. Будет ли протекать реакция, если энергия молекул соответствует энергии, обозначенной на рис. 3.14 точкой «а»? Какими особенностями должны были бы обладать реакции, имеющие такие значения энергии активации? Может ли проходить реакция между молекулами, если их кинетическая энергия намного превышает энергию активации (точка «б»)?

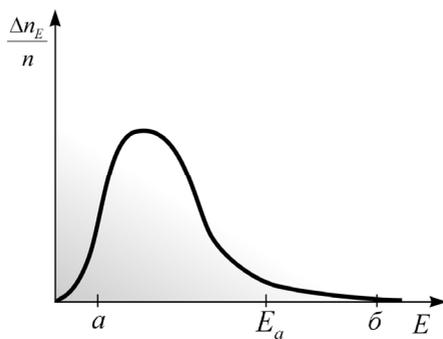
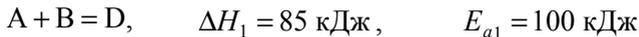


Рис. 3.14. Распределение молекул по кинетической энергии

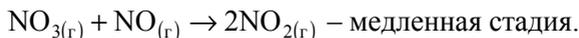
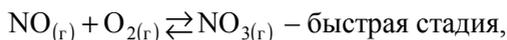
28. Вычислите, во сколько раз возрастет число активных молекул при повышении температуры на 10 °С (293-303 К) в реакции с энергией активации 75 кДж/моль.

29. Составьте энергетические профили (диаграммы) пути реакций:



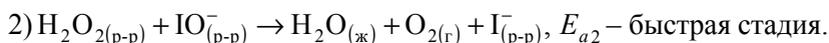
Какое вещество (D или F) образуется в большем количестве в начале реакции? Какого вещества больше в конце реакции? (Предполагается одинаковое значение предэкспоненциальных множителей в уравнениях Аррениуса для каждой реакции.)

30. Уравнение скорости реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$ имеет вид $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$. Для данной реакции предложен механизм:



Объясните, каким образом предложенный механизм приводит к экспериментально установленному уравнению скорости.

31. Разложение перекиси водорода катализируется йодид-ионом. Предполагается, что каталитическая реакция протекает по двухстадийному механизму:



Изобразите энергетические профили некаталитического разложения H_2O_2 , а также каталитической реакции, которые согласуются с данным механизмом.

32. Объясните, почему стенки реакционного сосуда часто оказывают большое влияние на скорость химических процессов?

33. Один катализатор снижает энергию активации при 300 К на 20 кДж/моль, а другой – на 40 кДж/моль. Какой катализатор эффективнее? Во сколько раз возрастает скорость реакции при использовании того или иного катализатора?

34. При исследовании синтеза NH_3 в электрическом разряде было обнаружено, что процесс ускоряется в присутствии паров ртути, которая способствует диссоциации молекул водорода на атомы. Напишите уравнения процессов.

35. Объясните, почему реакция обмена электронами $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ускоряется в присутствии отрицательных ионов.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н. В. Общая химия. Учебник. М.: Академия, 2013.
2. Павлов Н. Н. Общая и неорганическая химия : Учебник для вузов. М.: Дрофа, 2002.
3. Глинка Н. Л. Общая химия. М.: Интеграл - Пресс, 2012.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. М.: Высшая школа, 2009.
5. Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994.
6. Гуров А.А., Бадаев Ф.З., Овчаренко Л.П., Шаповал В.Н. Химия: Учебник для вузов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004.
7. Фримантл М. Химия в действии. В 2 ч. /Пер. с англ. М: Мир, 1998.
8. Хомченко Г.П. Пособие по химии для поступающих в вузы. М.: Новая Волна, 2002.
9. Сборник тестов и задач по курсу химии. М: НИЯУ МИФИ, 2014.
10. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. А.А.Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
11. Химический энциклопедический словарь/Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: СЭ, 1983.
12. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия в центре наук. М.: Мир, 1983.
13. Даниэлс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
14. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М.: Мир, 1984.
15. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Мир, 1987.

Содержание

Условные обозначения, названия, единицы измерений	3
Введение	6
1. Химическая термодинамика	7
1.1. Тепловой эффект реакции	8
1.2. Стандартная энтальпия образования	12
1.3. Термохимические расчеты	14
1.4. Энергия химической связи	17
1.5. Энтропия	23
1.6 Энергия Гиббса и ее связь с направлением химических процессов	26
1.7. Влияние температуры на направление реакции	31
1.8. Химический потенциал	32
1.9. Примеры термодинамических расчетов	35
Вопросы и задачи для самоконтроля	38
2. Химическое равновесие	42
2.1. Константа химического равновесия	42
2.2. Гомогенные процессы	44
2.3. Гетерогенные процессы	48
2.4. Факторы, влияющие на равновесие. Принцип Ле Шателье	56
2.5. Связь между изменением энергии Гиббса и константой равновесия	58
Вопросы и задачи для самоконтроля	59
3. Химическая кинетика	64
3.1. Скорость химической реакции	64
3.2. Зависимость скорости гомогенной химической реакции от кон- центрации	67
3.3. Уравнение скорости для реакций первого порядка. Период полу- превращения (полураспада)	69
3.4. Уравнения скорости для реакций высшего порядка	71
3.5. Зависимость скорости реакции от природы реагирующих ве- ществ. Энергия активации	73
3.6. Зависимость скорости реакции от температуры	77
3.7. Механизм реакций	80
3.8. Катализ	85
3.9. Инициирование химических реакций	88
Вопросы и задачи для самоконтроля	89
Список рекомендуемой литературы	94

Елена Алексеевна Ананьева
Маргарита Федоровна Звончевская
Жанна Семеновна Кучук
Ирина Владимировна Сорока

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
(ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА,
РАВНОВЕСИЕ)

Учебное пособие по курсу общей химии

Под ред. В.В. Сергиевского

Редактор Т.В. Волвенкова

Подписано в печать 20.11.2015. Формат 60x84 1/16
Печ. л. 6,0. Уч.-изд. л. 6,0. Тираж 700 экз.
Изд. № 1/40. Заказ № 4.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».
115409, Москва, Каширское шоссе, 31.
ООО «Баркас».
115230, Москва, Каширское ш., 4.