

**Федеральное агентство по образованию**  
**КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ**  
**УНИВЕРСИТЕТ**

**Н.С.Громаков, В.А.Бойчук, В.В.Овчинников**

***ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ***  
***ПРОЦЕССОВ***

Учебное пособие  
для студентов 1 курса  
дневной, заочной и дистанционной форм обучения

Казань  
2005

УДК 541.1  
ББК 24.5  
Г 86

Г86 Громаков Н.С., Бойчук В.А., Овчинников В.В. Основные закономерности химических процессов: Учебное пособие для студентов дневного, заочного и дистанционного обучения, Казань: КГАСУ, 2005.- 62 с.

ISBN 5 – 7829 – 0133 – 0

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Учебное пособие составлено в соответствии с программой курса химии для нехимических (инженерных) специальностей вузов.

Кратко изложены основы химической термодинамики, химической кинетики и равновесия. Даны методические рекомендации по изучению этого раздела учебной программы.

Илл. 14; прил. 1.

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор Н.А.Улахович -  
(Казанский государственный университет)

Доктор химических наук, профессор Л.А. Абдрахманова –  
(Казанский государственный архитектурно-строительный университет)

ISBN 5 – 7829 – 0133 – 0

УДК 541.1

ББК 24.5

© Казанский государственный архитектурно-строительный университет, 2005

© Громаков Н.С., Бойчук В.А., Овчинников В.В.,  
2005

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА	5
ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ и ЭНТАЛЬПИЯ	6
ТЕРМОХИМИЯ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ	9
ЭНТРОПИЯ	16
ЭНЕРГИЯ ГИББСА	21
II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	23
Механизм химической реакции	23
Скорость химической реакции:	24
Влияние концентрации реагентов. Основной закон кинетики	25
Влияние температуры. Энергия активации процесса	26
Влияние катализатора. Понятие о катализе	31
Особенности кинетики гетерогенных реакций	32
III. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	33
Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье:	36
Влияние концентрации на направление смещения равновесия	36
Влияние изменения давления на состояние равновесия	36
Влияние температуры на сдвиг равновесия	37
IV. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ	38
Уравнение Клаузиуса-Клапейрона.	39
Однокомпонентные системы.	39
Двухкомпонентные системы.	41
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ	45
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ	47
ПРИЛОЖЕНИЕ	50
РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО КИНЕТИКЕ И РАВНОВЕСИЮ	52
ПРИМЕРЫ ЗАДАЧ ДЛЯ РЕШЕНИЯ НА ЗАНЯТИИ	54
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ПО КИНЕТИКЕ И РАВНОВЕСИЮ	56
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	61

## ВВЕДЕНИЕ

Химия и строительство – две древних и обширных области деятельности человека, в течение многих веков развивающиеся в тесном контакте, взаимопроникая друг в друга, образуя такие сугубо строительные дисциплины, как физическую химию строительных материалов, физическую химию в дорожном материаловедении, химию воды и атмосферы и т.д.

Современное развитие строительства тесно связано с использованием продукции химической промышленности и химической технологии, с применением и внедрением новых конструкционных и синтетических материалов, пластических масс, каучуков, минеральных и органических вяжущих и отделочных материалов. Большое значение имеет химия и в прогнозировании прочности, надёжности различных строительных конструкций и сроков их эксплуатации в различных условиях.

Теоретическое обоснование химических проблем, с которыми встречается строитель в практической деятельности, основывается на фундаменте общей и физической химии. Обе оперируют многими методами, среди которых наиболее важными, образующими учение о химическом процессе, являются химическая термодинамика и химическая кинетика.

Учение о химическом процессе состоит из двух частей: учения о состояниях – химическая термодинамика - и учения о переходах из одного состояния в другое – химическая кинетика. Оно составляет основу курса общей химии, изучаемого в различных высших учебных технических заведениях. Значение этого раздела особо велико для понимания и изучения химии. Знания химии полезны любому современному человеку, тем более – техническому специалисту. Современная техническая деятельность связана с использованием новых материалов, новых технологий, процессов, машин, оборудования. Результаты этой деятельности сопряжены с глубоким вмешательством в окружающий мир и всё более масштабными последствиями, связанными с нарушением естественного равновесия. Всё это требует от нас и правильного понимания природы вещей, и осознанной деятельности.

В чём же суть термодинамического и кинетического подходов в химии? Главным вопросом в классической термодинамике является: «Почему происходят химические реакции и что является их движущей силой?», а в кинетике – «Как проходит химическая реакция?». Поэтому при термодинамическом анализе важно *не время*, а принципиальная возможность осуществления той или иной реакции, тогда как кинетический анализ непосредственно связан со временем и скоростью протекания процесса.

В данном учебном пособии, наряду с кратким изложением теоретических основ общих закономерностей химических реакций, рассматривается решение наиболее типовых задач, а в заключение приводятся контрольные задания.

## I. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

**Термодинамика** – это наука, изучающая переходы энергии из одной формы в другую, от одних частей системы – к другим, а также направление и пределы самопроизвольного протекания процессов.

Исторически термодинамика возникла как учение о взаимопревращении теплоты и механической работы. Этого требовало развитие теплотехники, связанное с изобретением в конце 18 века паровой машины. В основе термодинамики лежат три закона или начала, подтверждаемые многочисленными опытными данными. В настоящее время область научных и практических интересов термодинамики значительно расширилась, и её аппарат является одним из методов исследования в разных естественных науках, в том числе и химии.

**Химическая термодинамика**-область химии, изучающая энергетику химических процессов, возможности и условия самопроизвольного протекания химических реакций, а также условия установления химического равновесия.

Законы *классической* термодинамики имеют статистический характер, т.е. приложимы к макроскопическим системам, состоящим из очень большого числа частиц, и не применимы к отдельным атомам или молекулам.

Объектом изучения термодинамики является **система**, т.е. тело или совокупность тел, состоящих из множества молекул или атомов, образующих различные химические вещества, мысленно или фактически обособленных от окружающей среды.

Химические вещества, входящие в состав системы, являются её составными частями или **компонентами**. Системы могут быть одно-, двух- и многокомпонентными.

Термодинамические *системы* делятся на *гомогенные* (однородные) и *гетерогенные* (неоднородные). Гомогенные системы, в отличие от гетерогенных, не имеют поверхности раздела между отдельными участками, т.е. являются однофазными.

Под **фазой** подразумевается совокупность однородных частей системы, имеющих одинаковый состав, строение, свойства и отделенных от других частей системы поверхностью раздела или граничной поверхностью. Примером гомогенных систем могут служить смеси газов, истинные растворы (жидкие или твердые) и др. Гетерогенные системы состоят из несколько фаз, например: лёд ↔ вода, лёд ↔ вода ↔ пар и др. Различают также однородные и неоднородные системы. Однородные системы имеют одинаковый химический состав, в неоднородных системах химический состав в разных частях различен.

Термодинамические системы могут быть *открытыми*, *закрытыми* и *изолированными*. В открытых системах имеет место обмен с окружающей средой как веществом, так и энергией. В закрытых системах обмен веществом с окружающей средой невозможен. В изолированных системах отсутствуют какие-либо формы обмена.

В ходе различных превращений система переходит из одного энергетического *состояния* в другое. То или иное состояние системы определяется или характеризуется термодинамическими параметрами.

Основными параметрами системы являются: объем, давление, температура и концентрация. Другие параметры, зависящие от основных параметров, называются термодинамическими функциями состояния системы.

В зависимости от того, какие параметры при переходе системы из одного состояния в другое остаются постоянными, процессы делятся на: *изохорные* (проходящие при постоянном объе-

ме), *изобарные* (проходящие при постоянном давлении) и *изотермические* (проходящие при постоянной температуре).

При анализе химических процессов наиболее часто используют следующие термодинамические функции состояния системы:

*внутренняя энергия*  $U$  и её изменение  $\Delta U$  при  $V$ -const;

*энтальпия* (теплосодержание)  $H$  и её изменение  $\Delta H$  при  $P$ -const;

*энтропия*  $S$  и её изменение  $\Delta S$ ;

*энергия Гиббса*  $G$  и её изменение  $\Delta G$  при  $P$ -const и  $T$ -const.

Для функций состояния системы характерно то, что их изменение в химической реакции определяется только начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути или способа протекания процесса.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что изучает химическая термодинамика?
2. Что такое термодинамическая система? Приведите примеры.
3. Что такое термодинамическая фаза?
4. Как называются функции состояния системы?
5. К какому типу термодинамических систем можно отнести тающую воду (вода с кусочками льда)? Насколько она однородна?
6. Что представляет собой оконное стекло с точки зрения термодинамики?
7. Приведите примеры известных вам открытых, закрытых и изолированных систем.
8. Приведите примеры изохорных, изобарных и изотермических процессов.

## ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ и ЭНТАЛЬПИЯ

**Внутренняя энергия системы (U)**- это полная энергия системы, включающая кинетическую энергию всех видов движения молекул, атомов, ядер, электронов и других структурных единиц, а также потенциальную энергию взаимодействия и др., кроме кинетической и потенциальной энергии всей системы как целого по отношению к другим системам.

Запас внутренней энергии системы зависит от параметров состояния системы, природы вещества и прямо пропорционален массе вещества. Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, так как нельзя привести систему в состояние, полностью лишенное энергии. Можно лишь судить об её изменении при переходе из начального состояния 1 в конечное состояние 2, что записывается в виде:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (1.1)$$

где  $U_1$  – внутренняя энергия системы в начальном состоянии;  
 $U_2$  – внутренняя энергия системы в конечном состоянии;  
 $\Delta U$ - изменение внутренней энергии системы в процессе.

Изменение внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ), как и изменение любой термодинамической функции, определяется разностью её величин в конечном и начальном состояниях.  $\Delta U$  считается величиной положительной ( $\Delta U > 0$ ), если внутренняя энергия системы в ходе реакции возрастает ( $U_2 > U_1$ ), и отрицательной ( $\Delta U < 0$ ), если внутренняя энергия систем в реакции уменьшается ( $U_2 < U_1$ ).  $\Delta U = 0$ , если внутренняя энергия не изменяется ( $U_2 = U_1$ ). Во всех случаях все изменения подчиняются закону сохранения энергии:

***Энергия не исчезает бесследно и не возникает ни из чего, а лишь переходит из одной формы в другую в эквивалентных количествах.***

При переходе неизолированной системы из одного состояния в другое, изменение её внутренней энергии осуществляется путём обмена с окружающей средой. Основными формами обмена являются совершение *работы* и выделение или поглощение *теплоты*.

На этом основан первый закон термодинамики, который устанавливает соотношение между теплотой ( $Q$ ), работой ( $A$ ) и изменением внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ).

Рассмотрим некоторую систему, представляющую собой цилиндр с подвижным поршнем, заполненный газом (рис.1).

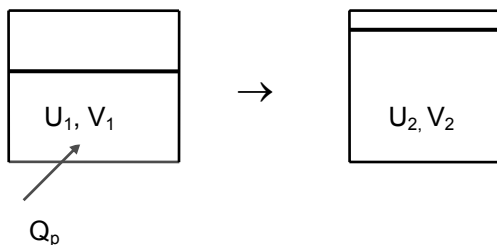


Рис.1. Изменение внутренней энергии

В исходном или начальном состоянии данная система обладает определённым запасом внутренней энергии  $U_1$  и при некоторой температуре и давлении  $p$  занимает объём  $V_1$ . При нагревании данной системы без изменения давления (предположим, что процесс протекает при  $p = \text{const}$ ), теплота  $Q_p$ , сообщенная цилиндру, закрытому поршнем, идёт на увеличение запаса её внутренней энергии  $U_2$  ( $\Delta U > 0$ ) и на совершение системой работы  $A$  по расширению газа  $V_2 > V_1$  и поднятию поршня.

Следовательно, можно записать, что  $Q_p = \Delta U + A$ . (1.2)

Это уравнение выражает суть первого закона термодинамики:

**Сумма изменений внутренней энергии и совершенной системой работы равна сообщенной ей теплоте.**

Если в системе из всех возможных видов работы имеет место только работа по расширению, то её величину можно выразить как  $A = p\Delta V$ , где  $\Delta V$ -изменение объёма системы ( $\Delta V = V_2 - V_1$ ). Тогда

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

Заменяя  $\Delta U$  на  $U_2 - U_1$  и  $A$  на  $p(V_2 - V_1)$ , получим уравнение

$$Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 \quad \text{или} \\ Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1). \quad (1.4)$$

Обозначим сумму  $(U + pV)$  буквой  $H$ , т.е.

$$U + pV = H. \quad (1.5)$$

Данное выражение является ещё одной важной термодинамической функцией состояния системы, носящей название **энтальпия или теплосодержание.** Используя понятие об энтальпии, уравнение 1.3 можно записать в виде:  $Q_p = H_2 - H_1$ .

Энтальпия, как и внутренняя энергия, будучи функцией состояния, зависит от параметров состояния системы, её природы, физического состояния и количества вещества, а её изменение ( $\Delta H$ ) определяется только начальным и конечным состоянием системы и записывается в виде:

$$\Delta H = H_2 - H_1. \quad (1.6)$$

Поэтому уравнение 1.3. можно представить и в виде:

$$Q_p = \Delta H.$$

Это означает, что теплота, сообщённая цилиндру в изобарических условиях при  $p = \text{const}$ , соответствует изменению энтальпии системы.

Если представить, что система находится в изохорических условиях ( $V = \text{const}$  и  $\Delta V = 0$ ), то вся подведённая к ней теплота (обозначим её как  $Q_v$ ) пойдёт на изменение внутренней энергии данной системы. Поскольку в этом случае  $p\Delta V = 0$ , то из уравнения 1.3 следует, что

$$Q_v = \Delta U.$$

Таким образом,  $Q_p$  больше  $Q_v$  на величину работы расширения  $p\Delta V$ :

$$Q_p - Q_v = p\Delta V.$$

Если в системе имеет место химическая реакция, то её протекание, как известно, будет сопровождаться выделением или поглощением энергии в виде теплоты. В тех случаях, когда теплота выделяется ( $\Delta H < 0$  или  $\Delta U < 0$ ), реакции называются **экзотермическими**, а когда поглощается ( $\Delta H > 0$  или  $\Delta U > 0$ ) – **эндотермическими**. Химические реакции могут протекать в различных условиях, но в громадном большинстве случаев практически реализуются два типа внешних условий химической реакции:

1. Химическая реакция протекает при заданной (произвольной, но постоянной) температуре в замкнутом сосуде, т. е. в изохорно-изотермических условиях.
2. Химическая реакция протекает, как и в первом случае, при постоянной температуре, но и при постоянном давлении, т.е. в изобарно-изотермических условиях.



Теплоты химических процессов, протекающих в изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условиях, называют тепловыми эффектами. Тепловые эффекты реакций измеряются в Дж/моль или кДж/моль.

Тепловые эффекты реакций, протекающих в изобарно-изотермических процессах ( $p, T = \text{const}$ ), принято обозначать символом  $Q_p$ , величина которого равна изменению энтальпии:  $Q_p = \Delta H$ . В дальнейшем для обозначения величины теплового эффекта  $Q_p$  будет использоваться символ  $\Delta H$ .

Если реакция осуществляется в изохорно-изотермических процессах ( $V, T = \text{const}$ ), то тепловой эффект реакции обозначают символом  $Q_v$ , величина которого равна изменению внутренней энергии:  $Q_v = \Delta U$ . В дальнейшем используется символ  $\Delta U$ .

Тепловые эффекты реакций определяются как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов.

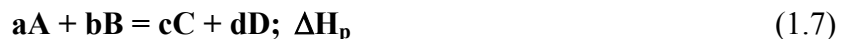
### Вопросы для самоконтроля

1. Каково различие между изменением внутренней энергии и энтальпии процесса?
2. Почему невозможно измерить абсолютное значение внутренней энергии системы?
3. В чём заключается суть первого закона термодинамики?
4. Почему невозможно создание вечного двигателя?
5. Возможно ли протекание тех или иных превращений без теплового эффекта (или без изменения внутренней энергии)?
6. Пушечный ствол при стрельбе холостыми и заряженными снарядами нагревается по-разному. В каком случае следует ожидать большего нагревания?
7. В трёх совершенно одинаковых комнатах находятся: в одной комнате - электрический радиатор мощностью 500 Вт, в другой – электроплитка мощностью 500 Вт и в третьей – электрическая лампочка мощностью 500Вт. Одинаковая или различная температура будет в комнатах?

## ТЕРМОХИМИЯ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ

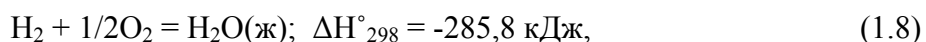
Раздел химии или химической термодинамики, занимающийся расчётами тепловых эффектов, называется **термохимией**.

В этом случае в состав уравнения химических реакций вводят и их тепловой эффект, обычно в виде:

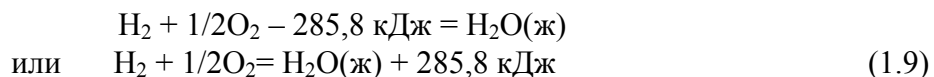


и называют **термохимическими уравнениями**.

Следует отметить, что исторически сложились два различных подхода (термохимический и термодинамический) и, соответственно, две различных формы записи химических уравнений с указанием их теплового эффекта. При термодинамическом подходе уравнение реакции с указанием теплового эффекта записывается в виде уравнения 1.7, например:



а в термохимии принято записывать тепловой эффект реакции непосредственно в уравнении реакции, например, в виде:



В настоящее время последняя форма записи используется крайне редко и встречается, главным образом, в ранних публикациях.

Напомним ещё раз, что абсолютные значения внутренней энергии химических веществ, а также других энергетических термодинамических функций, измерить невозможно. Для этого следовало бы полностью лишить вещество энергии, что принципиально невозможно. Для того, чтобы сделать возможным проведение термохимических расчётов, вводят *специальные понятия* – энтальпия (теплота) образования вещества и энтальпия (теплота) сгорания вещества.

***Энтальпия (теплота) образования вещества – это тепловой эффект реакции образования одного моль данного сложного вещества из соответствующих простых веществ, устойчивых при данных условиях.***

При составлении термохимических уравнений образования 1 моль некоторых веществ возникает необходимость применения нецелочисленных коэффициентов, как это было показано на примерах 1.8 и 1.9, поэтому практика их использования и в других случаях достаточно распространена.

Поскольку условия получения различных веществ и их устойчивость в тех или иных условиях могут существенно различаться, вводят также и такие понятия как *стандартные условия, стандартное состояние вещества и стандартная энтальпия образования вещества*.

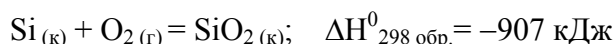
За стандартные условия принимают стандартное давление 0,1 Мпа, или 1 атм и стандартную температуру 25°C, или 298 К.

Стандартным состоянием вещества называется его состояние, наиболее устойчивое в стандартных условиях. Например, вода может находиться в трёх агрегатных состояниях: твёрдом (лёд), жидком и газообразном (пар). Из них при стандартных условиях наиболее устойчивым является жидкое, которое и считается стандартным. Для металлов, за исключением ртути, стандартным состоянием является твёрдое (кристаллическое), а для ртути – жид-

кое. Такие вещества, как водород  $H_2$ , углекислый газ  $CO_2$ , азот  $N_2$  и другие, в стандартном состоянии газообразны.

Энтальпии (теплоты) образования веществ в стандартном состоянии и стандартных условиях называются стандартными, и обозначаются символом  $\Delta H^0_{298 \text{ обр}}$  или  $\Delta H^0_{298 f}$ . В последнее время – просто как  $\Delta H^0_{298}$ . Верхний индекс отмечает стандартное состояние вещества, нижний – стандартную температуру. Теплота образования вещества связана с его количеством и выражается в Дж/моль или кДж/моль.

Поскольку тепловой эффект реакций зависит от агрегатного состояния реагентов, то в термохимических уравнениях указывается и их состояние буквами: (к) – кристаллическое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное. Например, запись в виде:



означает, что при взаимодействии одного моль простого вещества кристаллического кремния Si и одного моль простого вещества газообразного кислорода  $O_2$  образуется один моль кристаллического диоксида кремния  $SiO_2$  и выделяется данное количество теплоты.

Следует отметить, и это с очевидностью следует из принятого определения энтальпии образования вещества, что стандартные энтальпии образования простых веществ  $\Delta H^0_{обр298}$  (например,  $O_{2(г)}$ ,  $H_{2(г)}$ , C (графит) и др.) условно приняты равными **нулю**.

Если химический элемент образует несколько простых веществ, то стандартным считается наиболее устойчивое из них при стандартных условиях. Например, элемент кислород образует два простых вещества:  $O_2$  и  $O_3$  (озон). Известно, что наиболее устойчивым из них при стандартных условиях является  $O_2$ , поэтому стандартная теплота его образования считается равной нулю. Теплота же образования озона составляет  $-142$  кДж/моль, поскольку при его образовании из молекулярного кислорода  $O_2$  поглощается  $142$  кДж.

Теплоты (энтальпии) образования соединений, которые могут быть получены непосредственно из соответствующих простых веществ, определяют экспериментально. Их стандартные значения сведены в специальные термодинамические справочники. По справочным данным можно, не прибегая к эксперименту, рассчитывать тепловые эффекты различных реакций и проводить другие вычисления. Например, когда какое-то вещество невозможно экспериментально получить из простых веществ, то энтальпию его образования вычисляют, исходя из косвенных данных.

В основе термохимических расчётов реакций лежит **закон Гесса**:

***Тепловой эффект реакции ( $\Delta H_p$ ) не зависит от пути её протекания, а определяется только природой и физическим состоянием исходных веществ и конечных продуктов.***

Этот закон был экспериментально установлен в 1836 – 1841 годах профессором Петербургского горного института Г.И.Гессом и имеет в настоящее время два практически важных следствия.

Согласно одному из них: *Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции ( $\sum \nu_2 \Delta H_{обр. \text{ прод.}}$ ) за вычетом суммы теплот образования исходных веществ ( $\sum \nu_1 \Delta H_{обр. \text{ исх.}}$ ) с учетом числа молей ( $\nu$ ) всех участвующих в реакции веществ:*

$$\Delta H_p = \sum \nu_2 \Delta H_{обр. \text{ прод.}} - \sum \nu_1 \Delta H_{обр. \text{ исх.}} \quad (1.10)$$

В общем случае тепловой эффект  $\Delta H_p$  реакции типа:



рассчитывается по уравнению

$$\Delta H_p = c\Delta H^\circ_C + d\Delta H^\circ_D - a\Delta H^\circ_A - b\Delta H^\circ_B.$$

Согласно другому следствию, термохимические уравнения можно складывать, вычитать и умножать на численные множители.

Рассмотрим решение нескольких типовых термохимических задач.

**Пример 1.** Вычислить тепловой эффект реакции:



*Решение:* В соответствии с законом Гесса, тепловой эффект реакции  $\Delta H_p$  рассчитывается по уравнению 1.10. Для этого запишем:

$$\Delta H_p = [2\Delta H^\circ_{обр}CO_2(г) + 3\Delta H^\circ_{обр}H_2O(ж)] - [\Delta H^\circ_{обр}C_2H_5OH(ж) + 3\Delta H^\circ_{обр}O_2(г)].$$

Подставив соответствующие значения стандартных энтальпий (теплот) образования указанных веществ (см. приложение), вычисляем  $\Delta H_p$ :

$$\Delta H_p = 2(-398,5) + 3(-285,8) + 277,6 - 3 \cdot 0 = -1366,9 \text{ кДж}.$$

Таким образом, при горении 1 моль этилового спирта выделяется 1366,9 кДж теплоты.

**Пример 2.** Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода  $\Delta H^\circ_{обр}CO_2(г) = -393,5 \text{ кДж/моль}$  и термохимического уравнения:



вычислите теплоту образования  $N_2O(г)$ .

*Решение.* Данную задачу можно решить двумя способами, используя оба следствия закона Гесса.

А) В соответствии с первым следствием, запишем:

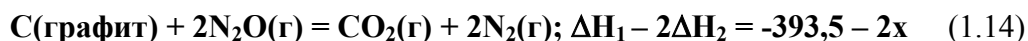
$$\Delta H_p = [\Delta H^\circ_{обр}CO_2(г) + 2\Delta H^\circ_{обр}N_2(г)] - [\Delta H^\circ_{обр}C(\text{графит}) + 2\Delta H^\circ_{обр}N_2O(г)],$$

отсюда

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{обр}N_2O(г) &= 1/2[\Delta H^\circ_{обр}CO_2(г) + 2\Delta H^\circ_{обр}N_2(г) - \Delta H^\circ_{обр}C(\text{графит}) - \Delta H_p] = \\ &= 1/2[(-393,5) + 2 \cdot 0 - 0 - (-557,5)] = +82,0 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Б) Используя другое следствие из закона Гесса, можно составить систему из двух термохимических уравнений образования, соответственно,  $CO_2$  (1.12) и  $N_2O$  (1.13) из простых веществ и решить её относительно теплоты образования  $N_2O(г)$ . Для этого искомым  $\Delta H^\circ_{обр}N_2O(г)$  или  $\Delta H_2$  обозначим символом  $x$  и проделаем следующие действия:

$$\begin{array}{l} - \\ 2 \end{array} \left| \begin{array}{l} C(\text{графит}) + O_2(г) = CO_2(г); \quad \Delta H_1 = -393,5 \text{ кДж} \\ N_2(г) + 1/2O_2(г) = N_2O(г); \quad \Delta H_2 = x \text{ кДж} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (1.12) \\ (1.13) \end{array}$$



Сравнивая полученное уравнение (1.14) с исходным (1.11), делаем вывод, что при равенстве левых частей этих уравнений должны быть равны и правые части.

Следовательно,  $\Delta H_p = \Delta H_1 - 2\Delta H_2$  или, соответственно,  $-557,5 = -393,5 - 2x$ ; откуда  $x = +82,0 \text{ кДж}$ .

Таким образом, оба способа дают одинаковый результат.

Наряду с теплотой образования веществ, при проведении термохимических расчетов, связанных с участием органических соединений и различных видов топлива, часто используется и теплота сгорания веществ.

*Теплотой (энтальпией) сгорания вещества  $\Delta H^0_{\text{сгор}}$  является тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в один моль данного вещества, до высших оксидов.*

При этом стандартные теплоты сгорания высших оксидов и кислорода принимаются равными **нулю**. Термин «высший оксид» подразумевает, что образующий его химический элемент проявляет высшую степень окисления. Напомним также, что для углерода высшим оксидом является углекислый газ  $\text{CO}_{2(\text{г})}$ , а для водорода высшим оксидом принято считать жидкую воду, поэтому её стандартной теплотой сгорания является  $\Delta H^0_{\text{сгор}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ , у остальных элементов в каждом конкретном случае указывают продукты их окисления.

Стандартная теплота сгорания обозначается как  $\Delta H^0_{298 \text{ сгор}}$  и измеряется в кДж/моль.

При проведении термохимических расчётов с использованием теплот (энтальпий) их сгорания, закон Гесса может быть сформулирован следующим образом:

*Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания конечных продуктов:*

$$\Delta H_p = \sum \nu_2 (\Delta H^0_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum \nu_1 (\Delta H^0_{\text{сгор}})_{\text{прод}} \quad (1.15)$$

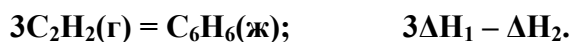
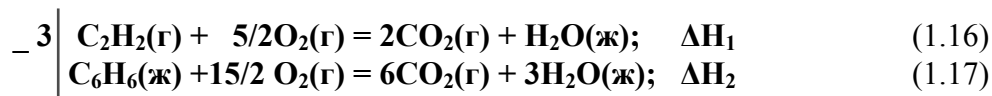
Обратим внимание на то, что в этом случае при замене теплот образования соответствующих веществ в уравнении 1.10 на теплоты их сгорания, меняется местами и порядок расположения исходных и конечных веществ в уравнении 1.15. Продемонстрируем это на примере 3.

**Пример 3.** Рассчитайте энтальпию реакции образования бензола из ацетилена, пользуясь энтальпиями их сгорания.

*Решение:* Запишем термохимическое уравнение данной реакции:



Для расчёта её теплового эффекта  $\Delta H_p$  с использованием теплот (энтальпий) сгорания веществ, решим следующую систему термохимических уравнений (реакций горения этих веществ в кислороде):



Данное решение производится на основе второго следствия из закона Гесса, более подробные и наглядные разъяснения по его применению представлены ниже при рассмотрении энтальпийной диаграммы воды (рис.2).

Поскольку оба уравнения 1.16 и 1.17 представляют собой горение одного моль вещества до высших оксидов, то тепловые эффекты этих реакции соответствуют теплотам сгорания данных веществ. Соответственно,

$$\Delta H_1 = \Delta H^0_{\text{сгор}} \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}), \quad \text{а} \quad \Delta H_2 = \Delta H^0_{\text{сгор}} \text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}).$$

Следовательно,

$$\Delta H_p = 3\Delta H^0_{\text{сгор}} \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) - \Delta H^0_{\text{сгор}} \text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}),$$

что полностью соответствует условиям уравнения 1.15.

Кроме тепловых эффектов реакций и энтальпий образования веществ, можно рассчитать также энергию химической связи, энергию кристаллической решётки, энтальпии фазовых и полиморфных превращений веществ.

**Пример 4.** Рассчитайте энтальпию фазового перехода воды из газообразного состояния в жидкое.

*Решение:* Процесс фазового перехода паров воды в жидкость называется конденсацией, его можно представить в виде следующего термохимического уравнения:



В соответствии с законом Гесса, тепловой эффект данного процесса следует рассчитывать по уравнению:

$$\Delta H_{\text{конд}} = \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(ж)} - \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(г)}.$$

При известных  $\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(г)}$  и  $\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$  (приводятся в термодинамических справочниках и представлены на рис.2) получим:

$$\Delta H_{\text{конд}} = -286,0 - (-241,6) = -44,4 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, энтальпия конденсации паров воды равна  $-44,4 \text{ кДж/моль}$ .

В тех случаях, когда известны теплота фазового перехода и энтальпия образования одной из форм вещества, то можно рассчитать энтальпию образования его другой формы. Допустим, что необходимо рассчитать энтальпию образования жидкой воды при известных теплоте конденсации и энтальпии образования парообразной воды  $\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ . Для этого решение следует записать в виде:

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \Delta H_{\text{конд}} = -241,6 + (-44,4) = -286 \text{ кДж/моль}.$$

Суть самого закона Гесса и его следствий нагляднее представить с помощью энтальпийной диаграммы. В качестве примера рассмотрим энтальпийную диаграмму образования жидкой и газообразной воды из газообразных водорода и кислорода (рис.2).

Как видно из диаграммы, энтальпия образования жидкой воды  $\Delta H_1 = \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$  и энтальпия образования газообразной воды  $\Delta H_2 = \Delta H_{\text{обр}}^0 \text{H}_2\text{O}_{(г)}$  различаются. Эта разница  $\Delta H_3$  и определяет энтальпию фазового перехода. При этом, очевидно, что теплота испарения  $\Delta H_{\text{исп}}$  и теплота конденсации  $\Delta H_{\text{конд}}$  будут одинаковы по абсолютной величине и различаются только по знаку теплового эффекта. Энтальпию конденсации можно вычислить как  $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ . Видно, что теплота образования жидкой воды не зависит от способа её получения:

1) сжигая ли непосредственно газообразные водород  $\text{H}_2$  и кислород  $\text{O}_2$  ( $\Delta H_1$ ) или

2) конденсируя пары воды  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$  ( $\Delta H_2 + \Delta H_3$ ),

и составляет в обоих случаях при стандартных условиях:  $-286 \text{ кДж/моль}$ .

Данная диаграмма также наглядно демонстрирует второе следствие закона Гесса, утверждающее, что термохимические уравнения можно складывать, вычитать или вводить об-

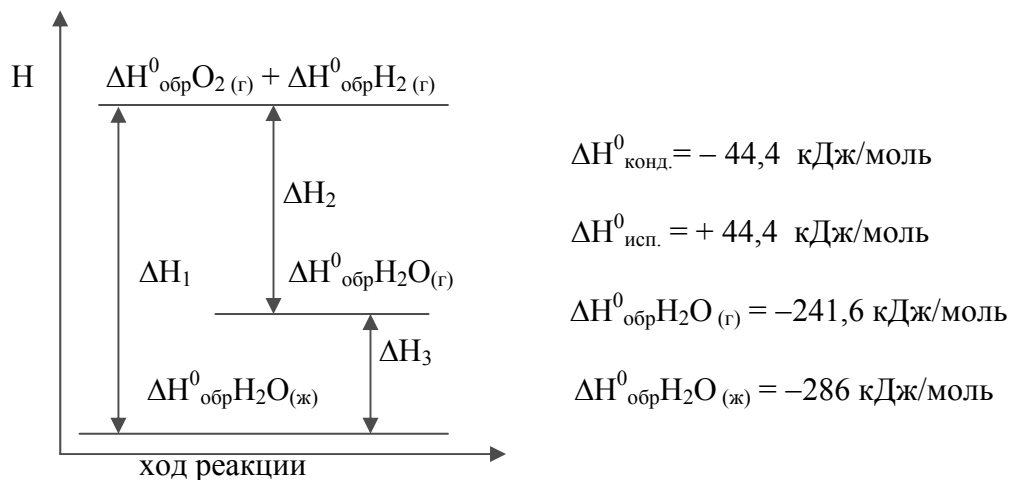


Рис.2. Энтальпийная диаграмма воды

щий множитель. Например, из диаграммы видно, что энтальпия конденсации газообразной воды  $\Delta H_{\text{конд}}$  равна разности между энтальпиями её образования, соответственно, в жидком и газообразном состояниях:  $\Delta H_{\text{конд}} = \Delta H^0_{\text{обр. H}_2\text{O(ж)}} - \Delta H^0_{\text{обр. H}_2\text{O(г)}}$  или  $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ .

Этот вывод можно получить, вычитая из термохимического уравнения образования жидкой воды (1.19) термохимическое уравнение образования парообразной воды (1.20), и записать следующим образом:



После сокращения одинаковых членов и преобразования получим:



Сравнивая уравнения 1.18 и 1.21, приходим к выводу, что  $\Delta H_{\text{конд}} = \Delta H_1 - \Delta H_2$ .

Точно так же можно складывать два или несколько термохимических уравнений и вводить общий множитель, решая их как систему математических уравнений.

В заключение данного и последующих разделов, для более полного усвоения и закрепления рассмотренного материала предлагаются вопросы для самоконтроля.

### Вопросы для самоконтроля

1. Докажите, что закон Гесса является следствием первого закона термодинамики.
2. Что такое теплота образования вещества? В чём причина её введения в практику термодинамических расчётов?
3. Какое состояние вещества называется стандартным? Что называется стандартной энтальпией образования вещества?

4. Одинаков ли тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении и при постоянном объёме?
5. Приведите два пути окисления серы до  $\text{SO}_3$ . Составьте энтальпийную диаграмму процесса и докажите справедливость закона Гесса и его следствий.
6. Стандартная энтальпия образования  $\text{CO}(\text{г})$  равна  $\Delta H^\circ_{298} = -110,5$  кДж/моль. При сгорании 1 моль  $\text{CO}$  выделяется 283,0 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования  $\text{CO}_2(\text{г})$ .
7. При сгорании 1 л ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  выделяется 58,0 Дж теплоты. Можно ли на основании этих данных вычислить стандартную энтальпию сгорания ацетилена?

## ЭНТРОПИЯ

Наряду с проведением термохимических расчётов, связанных с определением величины тепловых эффектов химических реакций или теплот образования веществ, в химической термодинамике не менее важным является определение возможности и условий самопроизвольного протекания химических реакций. Для этого необходимо определить движущие силы химического процесса. Содержание первого закона термодинамики может быть представлено также в виде:  $\Delta U = Q_p - A$ . Это означает, что изменение запаса внутренней энергии системы эквивалентно количеству полученной или отданной теплоты и совершенной работы. В соответствии с законом сохранения энергии, система может *самопроизвольно* совершать работу только за счёт собственной энергии, т.е. запас её внутренней энергии должен при этом уменьшаться или  $\Delta U < 0$ . В случае самопроизвольно протекающих химических реакций, это стремление к уменьшению запаса внутренней энергии может быть связано с выделением теплоты в виде экзотермического эффекта. Влияние этого фактора на направление самопроизвольного протекания различных процессов является одной из движущих сил химической реакции, а сам фактор называется энергетическим или энтальпийным. Но, наряду с ним, действует и другой фактор, иначе бы все химические реакции были экзотермическими. Этот фактор получил название структурного или энтропийного. Для понимания его природы необходимо рассмотреть ещё одну термодинамическую функцию состояния системы, получившую название «энтропия».

Большинство химических реакций действительно протекает самопроизвольно с уменьшением запаса внутренней энергии ( $\Delta U < 0$ ), или энтальпии ( $\Delta H < 0$ ), но, наряду с экзотермическими реакциями, известно много реакций, протекающих самопроизвольно и эндотермически с увеличением энтальпии ( $\Delta H > 0$ ) или без её изменения ( $\Delta H = 0$ ). Например: а) растворение нитрата аммония в воде -  $\Delta H > 0$ ; б) растворение сахара в воде -  $\Delta H = 0$ ; в) смешение газов, химически не реагирующих между собой -  $\Delta H = 0$  и т.д.

В рамках первого закона термодинамики такой критерий установить невозможно. Первое начало термодинамики даёт строгое количественное описание того, как изменяется энергия любой системы в результате обмена энергией с окружающей средой в форме теплоты или работы или в результате обмена веществом. Но оно не даёт возможности классифицировать процессы на самопроизвольные и несамопроизвольные и тем самым предсказывать направление процессов в природе, т.е. предвидеть процессы эволюции данной термодинамической системы. Очевидно, что существует какой-то объективный критерий, позволяющий понять и объяснить, какие процессы в природе самопроизвольны, а какие нет. Эти соображения приводят к выводу, что необходимо сформулировать ещё один естественнонаучный за-



кон, независимый от первого закона термодинамики, который позволил бы определить искомым критерий направления процессов в природе. Такой закон получил название «второе начало термодинамики». Логическая природа второго начала термодинамики такова: рассматривается какой-нибудь один, по возможности простой, процесс, для которого многовековой практический опыт всего человечества позволяет чётко указать, какое направление самопроизвольно, а какое - несамопроизвольно. После этого в качестве постулата принимается утверждение о неосуществимости в природе самопроизвольного протекания рассматриваемого процесса в обратном направлении. Опираясь на этот постулат, доказывается, что в природе существует некоторая функция состояния, знак изменения которой в любом мыслимом процессе позволяет однозначно определять, какие процессы самопроизвольны, а какие - нет.

Для доказательства существования такой функции состояния предлагались различные исходные постулаты. Наиболее известными из них являются: постулат Р. Клаузиуса: в природе неосуществим самопроизвольный процесс перехода теплоты от менее нагретого тела к более нагретому, и постулат В.Кельвина о неосуществимости в природе такого замкнутого циклического процесса, возвращающего систему в исходное состояние, и единственным результатом которого было бы совершение некоторой работы и переход порции теплоты от более холодного тела к более нагретому. Этот постулат известен более как запрет на возможность существования в природе вечного двигателя. Во всех случаях эти рассуждения сводились к введению новой функции состояния, свойства которой позволяют математически сформулировать второй основной закон термодинамики. Эта функция состояния получила название «энтропия» и обозначается символом  $S$ . Традиционный ход рассуждений, не прибегая к математическим выкладкам, приводит к результату, что в обратимом процессе интеграл от функции  $dQ/T$  по замкнутому контуру равен нулю.

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (1.22)$$

Это эквивалентно утверждению, что  $dQ/T$  есть дифференциал некоторой функции состояния  $S$ , т.е.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1. \quad (1.23)$$

Функция состояния  $S$  обладает некоторыми замечательными свойствами. Для более наглядного представления о понятии энтропии и влиянии её изменения на направление самопроизвольного протекания различных процессов рассмотрим некую изолированную систему из двух газов (рис.3.).

Её исходное состояние (на рис. 3 слева) относительно более упорядочено, т.к. каждый

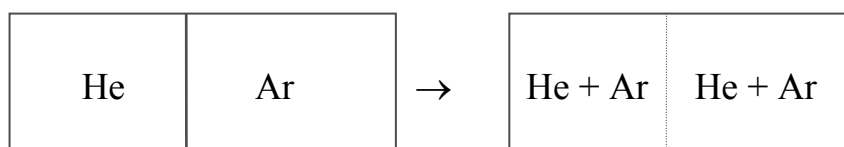


Рис. 3. Самопроизвольное изменение энтропии в системе двух газов

из газов (He и Ar) отделён от другого сплошной перегородкой. Если перегородку удалить, т.е. привести в соприкосновение два газа, то они будут самопроизвольно диффундировать друг в друга, смешиваться и рассеиваться по всему объему (на рис. 3 справа). Это сопровож-

дается увеличением числа степеней свободы у каждой молекулы, так как после удаления перегородки они могут перемещаться в заметно большем объёме. В результате степень разупорядоченности или хаотичности системы возрастает. Мерой неупорядоченности или хаотичности системы в термодинамике служит энтропия ( $S$ ). Обозначим энтропию исходного состояния данной системы как  $S_1$ , энтропию конечного состояния как  $S_2$ , а её изменение в процессе как  $\Delta S = S_2 - S_1$ . Поскольку из опыта следует, что  $S_2 > S_1$ , то  $\Delta S > 0$ . Очевидно, что, достигнув полного смешения газов, данная система будет оставаться в таком состоянии сколь угодно длительное время, никогда не возвращаясь в исходное (упорядоченное) состояние. Таким образом, данный пример демонстрирует проявление ещё одной действующей силы или фактора, связанного со стремлением термодинамических систем к самопроизвольному увеличению степени хаотичности или увеличению энтропии. Стремление же различных термодинамических систем к увеличению энтропии называется структурным или энтропийным фактором и его преобладающим действием объясняется самопроизвольное протекание эндотермических процессов.

Изменение энтропии и служит критерием самопроизвольного смешивания газов. Рассмотренные свойства энтропии показывают, в изолированной или адиабатной (без обмена теплотой) системе при любом необратимом процессе (каковым является рассмотренный выше пример смешения двух газов) энтропия возрастает, т.е.  $\Delta S > 0$ , а при любом обратимом процессе энтропия остаётся постоянной, т.е.  $\Delta S = 0$ .

Для количественной характеристики стремления системы перейти в более разупорядоченное состояние Л.Больцманом было предложено понятие о термодинамической вероятности системы и о стремлении системы к переходу из менее вероятного в более вероятное состояние. Для этого было введено представление о так называемых макросостояниях и микросостояниях. Описать состояние – это значит задать значения параметров этого состояния. При этом существуют два пути. Можно задать макроскопические параметры, такие, как объём, давление, температура и тем самым определить состояние системы. Будем называть состояние, описанное таким способом, макросостоянием. Но, в принципе, можно вместо макроскопических параметров задать положения и скорости всех молекул данной системы. Очевидно, что тем самым также будет описано состояние системы. Состояние, описанное таким способом, будем называть микросостоянием.

Одному и тому же макросостоянию может соответствовать множество микросостояний. По Л.Больцману, чем бóльшим числом микросостояний может реализоваться данное макросостояние, тем оно более вероятно. Термодинамической вероятностью (обозначаемой символом  $W$ ) состояния системы называется число микросостояний, реализующих данное макросостояние. В результате строгих математических рассуждений, которые мы не приводим, Л.Больцман пришёл к следующей формуле:

$$S = k \ln W, \quad (1.24)$$

где  $S$  – энтропия;  $W$  – термодинамическая вероятность состояния системы; а  $k$  – коэффициент пропорциональности, называемой константой Больцмана. Найдя для конкретного случая связь между  $S$  и  $W$ , Л.Больцман получил, что  $k$  равно частному от деления универсальной газовой постоянной  $R$  на постоянную Авогадро  $N$ :

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8,31}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Дж}}{\text{К}}. \quad (1.25)$$

Таким образом: Энтропия есть мера молекулярного беспорядка, представляющая логарифмическое выражение термодинамической вероятности состояния системы.

Энтропия зависит от всех видов движения частиц, составляющих систему, их количества, числа степеней свободы, агрегатного состояния и возрастает с повышением температуры. Поэтому в процессах, вызываемых увеличением движения частиц, т.е. при нагревании, испарении, плавлении, разрыве связей между атомами и т.п., энтропия возрастает. Наоборот, упрочнение связей, охлаждение, конденсация, кристаллизация, полимеризация, т.е. процессы, связанные с упорядочением системы, сопровождаются уменьшением энтропии.

Энтропия пропорциональна также массе вещества. Её обычно относят к одному моль вещества и выражают в Дж/моль·К.

Энтропия является функцией состояния системы. Но, в отличие от других термодинамических функций, можно определить не только её изменение, но и абсолютные значения энтропии. Это связано с постулатом, высказанным М. Планком в 1911г. Постулат основан на следующих соображениях. На рис.4 показано изменение энтропии вещества в зависимости от температуры. Как видно, с понижением температуры энтропия вещества понижается. Это связано с уменьшением скорости различных видов движения частиц, уменьшением числа их микросостояний и, соответственно, термодинамической вероятности системы. Поскольку с понижением температуры энтропия уменьшается, то Планк предположил, что *при температуре абсолютного нуля  $T=0K$  энтропия совершенного (идеального) кристалла любого вещества должна быть равна нулю*. Это предположение стало третьим законом термодинамики.

Таким образом, считается, что при температуре абсолютного нуля любая система имеет

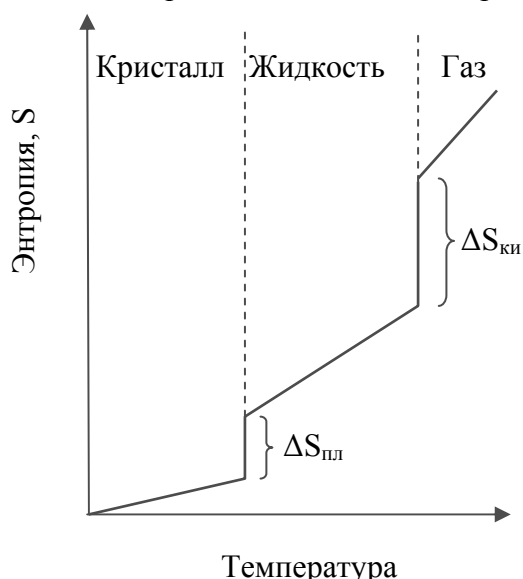


Рис.4. Зависимость энтропии вещества от температуры

только одно микросостояние, обусловленное отсутствием молекулярного движения. Все молекулы находятся в статическом состоянии в узлах кристаллической решётки. Поэтому логарифм числа микросостояний и, соответственно, энтропия превращается в нуль. С увеличением температуры появляется молекулярная подвижность, это приводит к увеличению числа микросостояний. Чем выше температура и чем больше число частиц, тем выше энтропия. Как видно из рис. 4, при переходе системы из одного агрегатного состояния в другое энтропия возрастает не монотонно, а скачком. Особенно резко возрастает энтропия при переходе вещества из жидкого состояния в газообразное ( $\Delta S_{кип}$ ). Поэтому газообразные вещества называют «носителями энтропии». Энтропия простых веществ является периодической функцией порядкового номера элемента. Увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы приводят к увеличению

энтропии.

Энтропия, отнесенная к стандартной температуре  $25^{\circ}C$  (298K) и стандартному давлению (1 атм), называется стандартной ( $S^{\circ}_{298}$ ).

Одной из характерных особенностей энтропии в отличие от других термодинамических функций состояния является то, что можно определить её абсолютное значение. В термодинамических справочниках приводятся абсолютные значения стандартной энтропии веществ при 298 К (см. приложение), на основании которых можно рассчитать стандартные энтропии тех или иных реакций.

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции ( $\Delta S$ ) или энтропия реакции, как любой функции состояния системы, также не зависит от пути процесса, а определяется лишь энтропией начального и конечного состояний:

$$\Delta S = \sum \nu_2 S^0_{\text{прод.}} - \sum \nu_1 S^0_{\text{исх.}} \quad (1.26).$$

При суммировании следует учитывать число молей ( $\nu$ ) всех участвующих веществ.

В общем случае изменение энтропии  $\Delta S_p$  в результате протекания химической реакции типа:

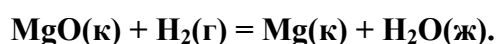


рассчитывается по уравнению

$$\Delta S_p = cS^{\circ}_C + dS^{\circ}_D - aS^{\circ}_A - bS^{\circ}_B. \quad (1.27)$$

Рассмотрим решение типовой задачи.

**Пример 5.** Рассчитайте изменение энтропии при 298 К в ходе реакции:



*Решение.* Вычисление энтропии реакции производится с использованием уравнения 1.27. Для этого запишем:

$$\Delta S_p = S^{\circ}(\text{Mg}) + S^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} - S^{\circ}(\text{MgO}) - S^{\circ}(\text{H}_2) = 32,55 + 70,08 - 26,94 - 130,58 = -54,89 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}).$$

Отрицательное значение энтропии реакции означает, что энтропия в ходе реакции убывает. Отметим, что в ряде случаев заключение о характере или знаке изменения энтропии реакции можно сделать и в результате качественного анализа. Например, из уравнения данной реакции видно, что из одного моль кристаллического оксида магния и одного моль газообразного водорода образуется также один моль кристаллического вещества (магния) и один моль жидкой воды. Поскольку среди исходных веществ имеется наиболее богатое энтропией газообразное вещество, тогда как все продукты реакции находятся в конденсированном состоянии, то это означает, что энтропия реакции должна уменьшаться, а  $\Delta S_p < 0$ .

В заключение отметим, поскольку энтропийный фактор, как уже отмечалось выше, является одной из движущих сил процессов, то должен иметь размер энергии. Для этого его величину представляют в виде  $T\Delta S$ . Кроме этого, при интегрировании уравнения 1.22 для изотермического процесса получается уравнение  $\Delta S = Q_{\text{обр}}/T$ , которое записывается также в виде  $Q_{\text{обр}} = T\Delta S$ . Это уравнение связывает теплоту обратимого процесса с энтропией, что позволяет, например, рассчитывать энтропию плавления или кипения.

### Вопросы для самоконтроля

1. Какой отличительной особенностью характеризуется энтропия по сравнению с другими термодинамическими функциями?
2. Чем объясняется рост энтропии при повышении температуры?
3. При растяжении резиновой полоски её температура повышается. В каком состоянии порядок в системе выше? Какое состояние резины имеет более высокую энтропию?
4. Как изменяется энтропия в процессах диссоциации веществ?
5. У какого вещества – этана, этилена или ацетилен – при равных температуре, давлении и агрегатном состоянии больше энтропия?

## ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Для решения одной из основных задач химической термодинамики – установления принципиальной возможности самопроизвольного протекания процессов – необходимо иметь объективный количественный критерий. Выше было показано, что действующими силами в различных процессах (в том числе и химических) выступают две конкурирующие тенденции или два противоположных фактора:

1. Энергетический, или энтальпийный, обусловленный стремлением системы перейти в состояние с наименьшей энергией, например, при  $p = \text{const}$  понизить энтальпию ( $\Delta H < 0$ );
2. Структурный, или энтропийный, обусловленный стремлением системы перейти в состояние с максимальной степенью разупорядоченности, т.е. повысить энтропию ( $\Delta S > 0$ ).

Если в ходе реакции степень беспорядка не изменяется ( $\Delta S = 0$ ), то направление процесса определяется изменением энтальпии и процесс проходит самопроизвольно в направлении уменьшения энтальпии ( $\Delta H < 0$ ).

Если процесс происходит без изменения энтальпии ( $\Delta H = 0$ ), то фактором, определяющим направление реакции, является энтропия и процесс пойдет самопроизвольно в сторону её увеличения ( $\Delta S > 0$ ).

Если одновременно изменяются и энтальпия, и энтропия, то направление самопроизвольного протекания процесса определяется суммарной движущей силой реакции. Самопроизвольно реакция протекает в том направлении, в котором общая суммарная движущая сила системы будет уменьшаться.

С учетом одновременного действия этих двух противоположных факторов, такой движущей силой (функцией состояния) для реакций, протекающих при постоянной температуре и давлении, является *энергия Гиббса* (**G**), называемая также изобарно-изотермическим потенциалом, или свободной энергией.

В качестве критерия для определения направления самопроизвольного протекания химических процессов (при  $p = \text{const}$ ) используется изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  или

$$\Delta G = G_2 - G_1. \quad (1.27)$$

В зависимости от знака её изменения, возможны три случая.

1.  $\Delta G < 0$ , реакция термодинамически возможна.

*При постоянной температуре и давлении химические реакции протекают самопроизвольно только в направлении уменьшения энергии Гиббса в системе ( $\Delta G < 0$ ).*

Это положение связано с принципом минимума энергии, лежащим в основе второго закона термодинамики, одна из формулировок которого гласит:

*“Теплота не может самостоятельно переходить от менее нагретого тела к более нагретому, самопроизвольно возможен лишь обратный процесс”.*

2.  $\Delta G > 0$ , реакция термодинамически невозможна;
3.  $\Delta G = 0$ , термодинамически возможны как прямая, так и обратная реакция.  
Отсутствие изменения энергии Гиббса является термодинамическим условием установления химического равновесия в реакционной системе.

Энергия Гиббса связана с энтальпией, энтропией и температурой следующим образом:

$$G = H - T \cdot S.$$

Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) при этом записывается в виде:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (1.28)$$

Из уравнения 1.28 следует, что возможность самопроизвольного протекания химических реакций зависит от соотношения величины  $\Delta H$  и  $T \Delta S$ . При этом возможны четыре основных случая:

1. Если  $\Delta H < 0$ , а  $\Delta S > 0$ , то энергия Гиббса всегда будет величиной отрицательной ( $\Delta G < 0$ ). Такие реакции термодинамически возможны при любой температуре.
2. Если  $\Delta H > 0$ , а  $\Delta S < 0$ , то всегда  $\Delta G > 0$ . Такие реакции термодинамически невозможны при любых температурах.
3. Если  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S > 0$ , то реакция возможна только при высоких температурах, когда  $|\Delta H| < |T \Delta S|$ .
4. Если  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S < 0$ , то реакция возможна при низких температурах, когда  $|\Delta H| > |T \Delta S|$ .

Для проведения различных термодинамических расчетов, также как и в случае других термодинамических функций, вводят специальное понятие: стандартная энергия Гиббса образования вещества ( $\Delta G^0_{обр. 298}$ ). Это – изменение энергии Гиббса в реакции образования одного моля соединения из соответствующих простых веществ, когда все участвующие вещества находятся в стандартном состоянии, а реакция проходит при стандартных условиях (измеряется обычно в кДж/моль). При этом:

*Стандартная энергия Гиббса образования простых веществ условно принимается равной нулю.*

В справочниках обычно приводятся значения стандартных энергий Гиббса образования вещества при 298 К (см. приложение). Зная величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , можно рассчитать значение  $\Delta G$  при других температурах и, соответственно, предсказать возможность или невозможность самопроизвольного течения реакции.

Энергия Гиббса является функцией состояния системы. Поэтому её изменение в ходе той или иной химической реакции зависит только от природы, физического или агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции, их количества и не зависит от промежуточных стадий реакции или от того, каким путем данная реакционная система достигла конечного состояния, т.е.

$$\Delta G = \sum \nu_2 \Delta G^0_{298 \text{ прод.}} - \sum \nu_1 \Delta G^0_{298 \text{ исх.}} \quad (1.29)$$

При суммировании обязательно учитывается число молей ( $\nu$ ) всех участвующих веществ.

### Вопросы для самоконтроля

1. Что служит критерием самопроизвольного протекания химических реакций и в чём его суть?
2. Действием каких факторов определяется возможность самопроизвольного протекания химических процессов?
3. Чем различается действие энтропийного и энтальпийного факторов при протекании химических реакций?

## II. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Как известно, с точки зрения термодинамики причиной протекания химических реакций, их движущей силой является стремление любой материальной системы, подчиняясь действию *принципа минимума энергии*, к выигрышу (уменьшению) энергии. Для изобарно-изотермических процессов это стремление выражается уменьшением энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ), а для изохорно-изотермических – энергии Гельмгольца ( $\Delta F < 0$ ). Таким образом, кинетические исследования проводят только для термодинамически возможных реакций. При этом *задачей* химической кинетики является изучение закономерностей протекания реакции во времени, её скорости и механизма. Получение этих данных имеет не только научный интерес, но и представляет большое практическое значение, т. к. открывает возможность сознательного управления промышленными процессами, позволяет решать вопросы интенсификации технологических процессов и другие не менее важные задачи.

### Механизм химической реакции

Химическая реакция состоит из превращения одного или нескольких химических веществ, называемых исходными веществами или *реагентами*, в одно или несколько других химических веществ, называемых *продуктами* реакции.

В большинстве случаев это превращение осуществляется не одноактно путём прямого перехода реагентов в продукты, а состоит из нескольких так называемых *элементарных стадий* (*элементарных актов*).

Совокупность элементарных стадий, из которых складывается химическая реакция, называется *механизмом химической реакции*.

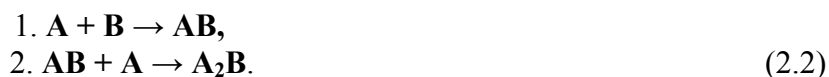
Причиной сложного механизма большинства реакций является то, что в элементарном акте реакции могут принимать участие только одна, две и три молекулы или частицы. Вероятность одновременного столкновения уже трёх частиц очень мала, а элементарные реакции, в которых принимали бы участие сразу четыре частицы, вообще неизвестны. По числу частиц или молекул, участвующих в элементарном акте, судят о *молекулярности* реакции. С этой точки зрения различают моно-, би- и тримолекулярные реакции. Первые две встречаются наиболее часто, последние – крайне редко. Например, реакция, описываемая стехиометрическим уравнением



может протекать по разным механизмам: простому и сложному.

В первом, наиболее редком, случае уравнение реакции (2.1) отражает её механизм, т.е. реакция тримолекулярна и протекает в одну стадию, состоящую из одновременного столкновения трёх частиц.

Во втором, наиболее распространённом, случае реакция протекает в несколько различных стадий (допустим, в две последовательные бимолекулярные стадии):



Возможны и более сложные случаи, когда число элементарных стадий значительно больше и протекать они могут по-разному: последовательно, параллельно, последовательно – параллельно, обратимо и в иных сочетаниях. При этом характерной особенностью сложных химических реакций является образование частиц типа **AB** или им подобных. Если они неустойчивы, то их называют *промежуточными частицами*. Если они устойчивы и способ-

ны к самостоятельному существованию в виде индивидуальных химических соединений, то – *промежуточными веществами*.

Установление детального механизма химической реакции является очень сложной задачей и основано, в первую очередь, на изучении скорости реакции.

### Скорость химической реакции

Важнейшей количественной характеристикой протекания химической реакции во времени является скорость реакции. Универсального определения скорости реакции нет, поскольку характер реакции может быть самым различным (гомогенным, гетерогенным, смешанным), к тому же реакции могут протекать при переменном объёме, давлении, температуре, поверхности раздела фаз и т.д.

Гомогенные реакции протекают в однородной среде между веществами, образующими одну фазу, а следовательно, во всём объёме реакционной системы. Примером может служить взаимодействие в жидких растворах.

Гетерогенные реакции протекают в неоднородной среде между веществами, находящимися в разных фазах, и, следовательно, только на границе раздела фаз. Например, коррозия металлов.

Если объём реакционной системы (или величина поверхности раздела фаз) остаются постоянными, то скоростью химической реакции принято считать число элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объёма (для гомогенных) и на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций, соответственно).

В соответствии с этим, скорость реакции можно описать следующим уравнением:

$$\vartheta = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt}, \quad (2.3)$$

где  $\vartheta$  – скорость реакции;  
 $V$  – объём системы;  
 $n$  – число молей вещества;  
 $t$  – время;  
 $\frac{dn}{dt}$  – скорость изменения количества вещества.

Скорость реакции всегда положительна, поэтому, если вещество расходуется, то перед правой частью этого уравнения ставят знак минус, а если накапливается, то знак плюс.

Если реакция протекает при постоянном объёме ( $V = \text{Const}$ ), то можно записать

$$\vartheta = \pm \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = \pm \frac{d\left(\frac{n}{V}\right)}{dt} = \pm \frac{dC}{dt}, \quad (2.4)$$

где  $C$  – концентрация реагента.

В этом случае скорость химической реакции будет определяться изменением концентрации исходных и конечных веществ в единицу времени.

На практике для определения скорости реакции строят экспериментальные кривые изменения концентрации какого-либо из веществ во времени, называемые *кинетическими кривыми*.

На рис.5 показано построение кинетических кривых на примере реакции общего вида:





(где R-реагенты, а P-продукты).

Известно, что в каждый момент времени  $t_i$  скорость реакции  $\mathfrak{V}$  будет описываться уравнением:

$$\mathfrak{V} = dP/dt = -dR/dt \quad (2.6)$$

и определяться как касательная к кинетической кривой P или R, т.е. будет равна тангенсу угла наклона этой касательной:

$$\mathfrak{V} = \operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \acute{\alpha}. \quad (2.7)$$

Для построения кинетических кривых используют как прямые методы химического анализа, позволяющие непосредственно в ходе химического превращения определять концентрацию того или иного реагента, так и косвенные. В последнем случае за ходом реакции наблюдают

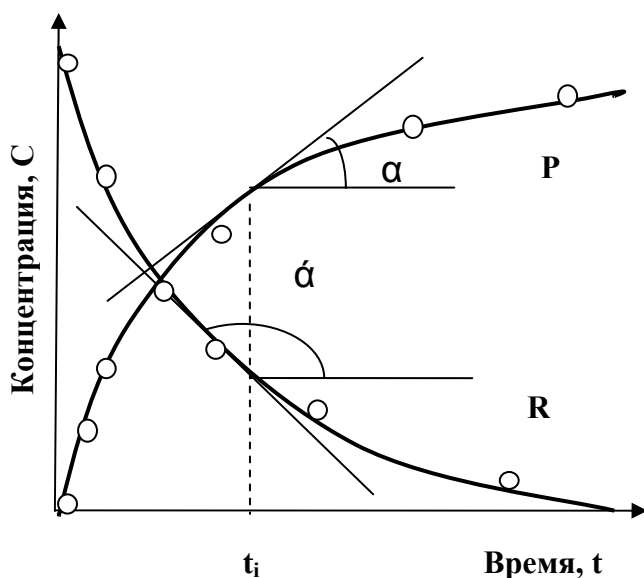


Рис.5. Построение кинетических кривых по экспериментальным точкам.

по изменению какого-либо физического свойства системы: оптической плотности, окраски, электропроводности, давления, вязкости и пр. Для этого важно иметь однозначную зависимость, связывающую концентрацию того или иного компонента с измеряемым свойством системы.

Скорость химической реакции зависит от различных факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления (для реакций с участием газовой фазы) среды, в которой проводится реакция, присутствия катализаторов, ингибиторов и др. Рассмотрим влияние основных факторов.

### Влияние концентрации реагентов. Основной закон кинетики

Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов известна давно и подтверждается огромным числом экспериментальных данных. Ещё М.В.Ломоносов указывал, что реагируют только сталкивающиеся корпускулы – исходные частицы вещества, молекулы. Поскольку число столкновений молекул реагирующих веществ прямо пропорционально их концентрации, то, чем выше концентрация, тем выше вероятность столкновений, а следовательно, и скорость реакции.

Для большинства химических реакций эта зависимость составляет суть основного закона кинетики:

*Скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций взаимодействующих веществ, возведённых в некоторую степень.*

Математически этот закон записывается в следующем виде:

$$\mathcal{V} = K \cdot [A_1]^p \cdot [A_2]^q \cdots [A_t]^r. \quad (2.8)$$

Это уравнение называется кинетическим уравнением реакции.

Коэффициент **K** называется константой скорости реакции, его величина не зависит от концентрации, но может принимать самые различные значения в зависимости от природы реагентов и температуры. Физический смысл **K** заключается в том, что при концентрации реагентов, равных единице (1 моль/л), он численно равен скорости реакции.

Показатели степени  $p, q, r$  принято называть порядком реакции по веществу  $A_1, A_2$  и  $A_t$ , соответственно, или частным порядком. Сумма частных порядков называется порядком реакции или общим порядком:  $n = p + q + r \leq 3$ . В общем случае величина общего порядка может быть различной – целочисленной и дробной, но не превышает числа три.

Для простых (одностадийных) реакций частные порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами, стоящими перед соответствующими реагентами в уравнении химической реакции, и характеризуют молекулярность её элементарной стадии. В этом случае кинетическое уравнение реакции выражает сущность основного постулата химической кинетики – закона действия (или действующих) масс, установленного в 1864 – 1867 г.г. норвежскими химиками К.М.Гульдбергом и П.Вааге.

В сложных (многостадийных) реакциях как частные порядки, так и общий порядок редко совпадают со стехиометрическими коэффициентами, поскольку отражают суммарную кинетическую зависимость скорости всей многостадийной реакции от концентрации реагирующих веществ. Вполне очевидно, что для таких реакций, состоящих из нескольких стадий, скорость всего процесса будет определяться скоростью наиболее медленной стадии. Такая стадия называется лимитирующей. При этом кинетическое уравнение реакции отражает, в первую очередь, кинетические закономерности лимитирующей стадии, и её установление является одной из наиболее важных практических задач кинетического исследования.

### **Влияние температуры. Энергия активации процесса**

Известно, что скорость химических реакций очень чувствительна к изменению температуры и увеличивается с её ростом. В кинетическом уравнении эта зависимость отражается константой скорости реакции **K**, принимающей различные значения при изменении температуры.

Впервые количественная зависимость скорости реакции от температуры была установлена Я.Вант-Гоффом ориентировочно в 1884 г. и известна, как правило Вант-Гоффа:

*При повышении температуры на каждые 10 градусов, скорость реакции возрастает от двух до четырёх раз.*

Математически эта зависимость может быть представлена в виде:

$$\mathcal{V}_2 = \mathcal{V}_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (2.9)$$

где  $\mathcal{V}_2$  и  $\mathcal{V}_1$  – скорость реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$ , соответственно;  
 $\gamma$  - температурный коэффициент реакции, принимающий для большинства реакций значения от 2 до 4.

Однако это правило отражало лишь эмпирическую зависимость скорости реакции от температуры, не объясняя её причин. Впервые такое объяснение было сделано в 1889 г. шведским учёным С. Аррениусом, который, оценивая влияние температуры на число соударений частиц, выдвинул гипотезу, согласно которой продукты реакции образуются не при любом столкновении реагирующих частиц. Наряду с эффективными столкновениями, про-

исходит масса неэффективных столкновений, которые не заканчиваются образованием продуктов реакции. Эти представления были основаны на анализе данных кинетической теории газов, из которой известно, что скорость частиц пропорциональна  $\sqrt{T}$ , а изменение числа соударений частиц при разных температурах может быть выражено как  $n = \vartheta_2 / \vartheta_1 = \sqrt{T_2 / T_1}$ . Простой подсчёт показывает, что даже при большой разнице температур число соударений возрастает крайне незначительно по сравнению с увеличением скорости реакции при этих же температурах. Например, при увеличении температуры на  $100^\circ$  с  $273^\circ\text{C}$  до  $373^\circ\text{C}$  число столкновений частиц должно увеличиться всего в  $n = \sqrt{373/273} \approx 1,2$  раза, тогда как скорость химической реакции (допустим при  $\gamma=3$ ) в этих же условиях возрастает в  $\vartheta_2 / \vartheta_1 = 3^{10} = 59049$  раз. Это означает, что с изменением температуры должна меняться эффективность столкновений. Несложно предположить, что одной из основных причин неэффективных столкновений является недостаточная энергия соударяющихся частиц. Суть гипотезы Аррениуса состояла в том, что в эффективном столкновении принимают участие лишь активные молекулы, т.е. частицы, энергетический запас которых превышает некоторую минимальную величину, характерную для данной реакции. Эта величина получила название энергии активации реакции  $E_{\text{акт}}$ . В соответствии с этим, зависимость константы скорости реакции от температуры может быть представлена в виде уравнения Аррениуса:

$$K = Z \cdot e^{-E_a / RT}, \quad (2.10)$$

- где
- $K$  – константа скорости реакции;
  - $T$  – абсолютная температура, К;
  - $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8,31 \text{ кДж/моль} \cdot \text{К}$ ;
  - $Z$  – предэкспоненциальный множитель или частотный фактор, зависящий от числа столкновений молекул в единицу времени;
  - $E_{\text{акт}}$  – энергия активации процесса,  $\text{кДж/моль}$ .

Доля активных молекул при той или иной температуре может быть оценена на основе закона Максвелла-Больцмана, согласно которому в любой газовой системе при постоянной температуре имеет место строго определённое распределение числа частиц по энергии. Это распределение может быть представлено в виде кривой 1 или 2, приведённых на рис.6.

Как видно из кривых 1 и 2 (рис.6), при любой температуре в газовой смеси молекулы газа обладают различной энергией. Наибольшая часть их имеет энергию, равную некоторой средней величине  $E_{\text{ср}}$  или близкую к ней. Но имеются также молекулы, энергия которых больше или меньше  $E_{\text{ср}}$ . При этом чем сильнее отличается энергия от средней, т.е. чем дальше от максимума расположена точка кривой, тем меньшая доля молекул газа обладает такой энергией. Если на этом рисунке отметить энергию активации  $E_{\text{акт}}$  какой-либо реакции, протекающей с участием данного газа, то будет видно, что доля активных молекул, энергия которых превышает  $E_{\text{акт}}$ , при температуре  $T_1$  определяется как отношение площади заштрихованного участка к общей площади под кривой 1.

При увеличении температуры такого же количества газа ( $T_2 > T_1$ ), кривая распределения (кривая 2) смещается вправо, отражая увеличение энергии всех частиц.

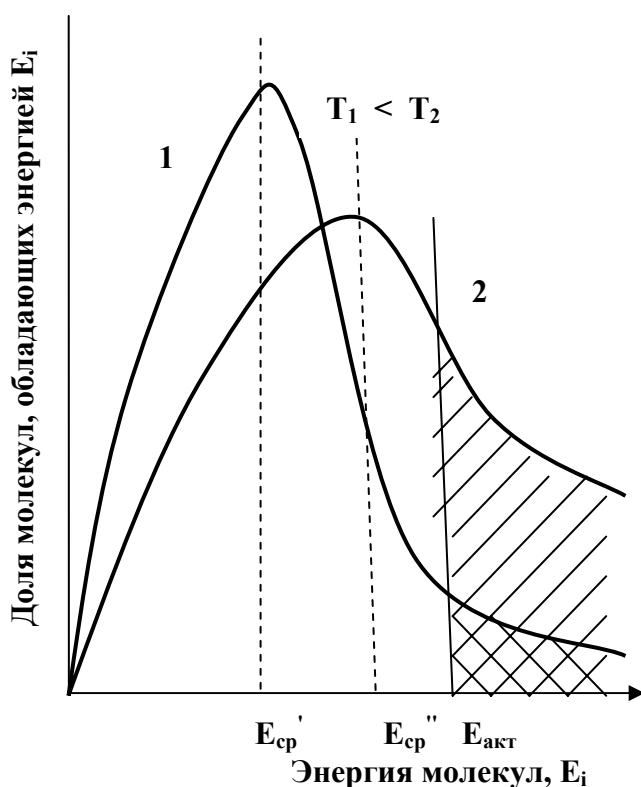


Рис.6. Распределение молекул газа по кинетической энергии при температуре  $T_1$  и  $T_2$ .

При этом, как наглядно видно из рисунка, доля активных молекул увеличивается. Таким образом, увеличение скорости химических реакций с ростом температуры объясняется увеличением доли активных молекул и числа эффективных столкновений.

Теперь постараемся ответить на вопросы, вытекающие из гипотезы Аррениуса: «Почему не все столкновения частиц оказываются эффективными, в чём сущность энергии активации и какова природа активационного барьера реакции?». Наиболее простые объяснения строятся на том, что в момент столкновения реагирующих частиц их электронные оболочки отталкиваются, и для преодоления этого отталкивания требуется иметь определённый запас энергии.

Энергетические затраты необходимы также для разрыва или ослабления старых связей. Кроме того, при столкновении частиц часто требуется их определённая пространственная ориентация.

Таковы наиболее общие представления о природе активационного барьера химической реакции. Его величина зависит от природы реагирующих веществ и механизма реакции. Графически это можно представить на рис.7. Для перехода системы из начального состояния R (реагенты) в конечное состояние P (продукты), т.е. для осуществления химической реакции:  $R \rightarrow P$ , необходимо преодолеть «энергетический барьер», равный по величине энергии активации  $E_{акт}$ .

Как следует из изложенного выше, преодолеть этот барьер способны лишь активные молекулы, обладающие запасом энергии не меньшим, чем  $E_{акт}$ . В большинстве случаев энергия активации реакции превышает средний запас энергии молекул реагирующих веществ, иначе реакции протекали бы практически мгновенно.

Активация молекул, помимо нагревания, возможна также при поглощении ими квантов излучения (светового, рентгеновского и др.), под действием электрического разряда, ультразвука и т.д.

В общем случае энергия активации реакций может меняться в самых широких пределах от 0 до 500 кДж/моль, а в каждом конкретном случае её величина зависит от химической природы реагирующих веществ и механизма реакции. Очевидно, чем меньше величина  $E_{акт}$ , тем большее число столкновений оказывается эффективным и тем выше скорость реакции.

Например, реакции в растворах между противоположно заряженными ионами в силу их взаимного притяжения протекают практически без преодоления активационного барьера

( $E_{\text{акт}}$  меньше 40 кДж/моль) и потому с очень высокой скоростью (практически мгновенно). При очень высоких значениях активации (более 120 кДж/моль) химические реакции практически не протекают, так как их скорость становится крайне низкой.

Кроме того, при протекании реакций возможны два различных сценария:

а) скорость реакции сравнительно мала, а потому убыль числа активных частиц успевает компенсироваться соударениями молекул. Такие молекулы стационарны относительно максвелл-больцмановского распределения. В этом случае распределение частиц по энергии не нарушается ходом реакции, и кинетическая энергия сталкивающихся молекул является единственным источником энергии активации;

б) для поддержания реакций, нестационарных относительно максвелл-больцмановского распределения, т.е. нарушающих его, источником энергии активации является не только кинетическая энергия сталкивающихся молекул, но и энергия, выделяющаяся в самом химическом процессе (или облучение и др.). При этом концентрация активных молекул уже не определяется температурой и может намного превосходить максвелл-больцмановскую как в одну, так и другую сторону. Химический процесс в обоих случаях нестационарен: реакция либо саморазвивается, либо самозатухает. В классической кинетике рассматриваются только стационарные реакции.

В заключение этого раздела, постараемся также продемонстрировать взаимосвязь основных разделов общей химии: учений о строении вещества, направлении и скорости химического процесса.

Прежде всего напомним, что величина теплового эффекта реакции  $\Delta H_{\text{р-ции}}$  определяется в изобарно-изотермических условиях разностью энтальпии конечного ( $H_{\text{P}}$ ) и начального ( $H_{\text{R}}$ ) состояния реакционной системы:  $R \rightarrow P$  (или разностью теплосодержания продуктов и реагентов реакции  $\Delta H_{\text{р-ции}} = H_{\text{P}} - H_{\text{R}}$ ).

Если  $H_{\text{R}} > H_{\text{P}}$ , то  $\Delta H_{\text{р-ции}} < 0$ . Это означает, что уменьшение энергии системы происходит в результате выделения её в виде теплоты. Следовательно, это экзотермический процесс.

Если  $H_{\text{R}} < H_{\text{P}}$ , то  $\Delta H_{\text{р-ции}} > 0$  (теплота поглощается). Это эндотермический процесс.

На рис.7 хорошо видна также взаимосвязь между величиной теплового эффекта прямой реакции и разностью энергий активации прямой и обратной реакции:

$$\Delta H_{\text{р-ции}} = \bar{E}_{\text{акт}} - \bar{E}_{\text{акт}} \quad (2.11)$$

При этом наглядно иллюстрируется суть основного закона термодинамики (закона Гесса), согласно которому величина теплового эффекта реакции не зависит от пути (механизма), по которому она протекает, а определяется только начальным и конечным состоянием системы:  $\Delta H_{\text{р-ции}} = H_{\text{P}} - H_{\text{R}}$  (2.12)

Например, реакция 2.5 может протекать по двум различным механизмам (на рис.7 это продемонстрировано с помощью сплошной и пунктирной линий) с разной энергией активации, но с одним и тем же тепловым эффектом.

И, наконец, одной из важнейших задач современной химической кинетики является расчёт скорости реакции с учётом свойств молекул реагирующих веществ. В настоящее время решение этой задачи представляется двумя методами:

1. Нахождение уравнения потенциальной поверхности, описывающего изменение энергии взаимодействия атомов в зависимости от их межатомных расстояний. Решение этой задачи позволило бы определять высоту энергетического барьера, но требует решения уравнения Шредингера для многоэлектронных систем, что до настоящего времени является нерешённой задачей даже с использованием современных ЭВМ.

2. Нахождение скорости реакции, исходя из формы потенциальной поверхности и свойств реагирующих молекул. Эта задача решается методом активированного комплекса (переходного состояния), разработанного Г.Эйрингом с соавторами. В его основе лежит представление о том, что реакции осуществляются через образование некоторого

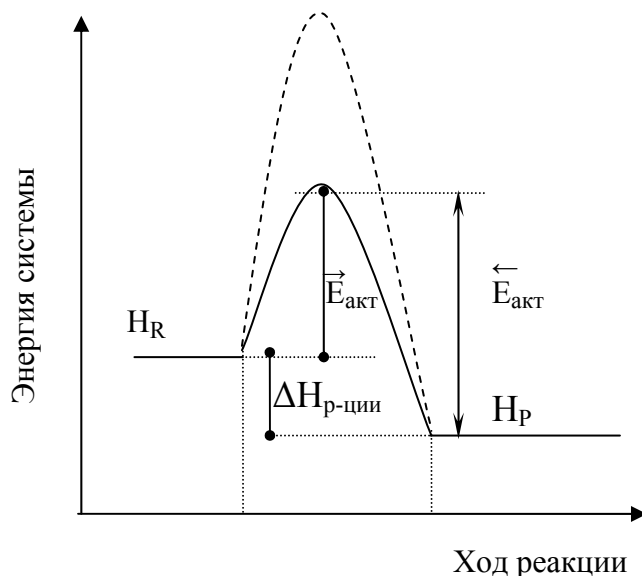
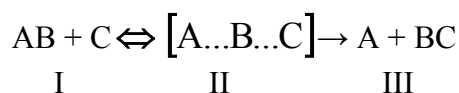


Рис 7. Изменение энергии (энтальпии) в ходе реакции:  $R \rightarrow P$

промежуточного малоустойчивого состояния. Это состояние получило название *активированного комплекса* или переходного состояния. В нём при строго координированном столкновении реагирующих молекул, их энергии и межатомном расстоянии, старые связи уже ослаблены, но полностью ещё не разорвались, а новые только возникают:



Будучи неустойчивым, активированный комплекс II быстро разрушается, переходя либо в начальное состояние I, либо образуя конечные продукты III.

Метод позволяет производить расчёт константы скорости реакции и абсолютной скорости реакции. Благодаря хорошему согласию с экспериментом, его идеи получили широкое распространение в современной химии. Так, например, представления Аррениуса об энергии активации химических реакций получили своё развитие именно в идее об активированном комплексе. В настоящее время под *энергией активации* понимается энергия, необходимая для перехода реагентов в состояние активированного комплекса. Молекулы же, энергия которых достаточна для образования активированного комплекса, называются активными. Расчёты показывают, что большинство реакций, протекающих с умеренной скоростью, проходит именно через стадию образования активированного комплекса. Это требует от них меньших энергетических затрат. Если бы старые химические связи разрывались сразу и полностью, то на это потребовалось бы гораздо больше энергии. Так что они протекали бы крайне медленно и характеризовались значительно более высокой энергией активации.

### Влияние катализатора. Понятие о катализе

Катализатор – это вещество, увеличивающее скорость химической реакции и остающееся после её окончания химически неизменным.

Поскольку катализатор после реакции остаётся в неизменном состоянии и количестве, то он не является источником свободной энергии и потому изменяет скорость только термодинамически возможных реакций ( $\Delta G < 0$ ).

Сущность катализа состоит в снижении общего энергетического барьера процесса. Реакция в присутствии катализатора протекает по пути (механизму) с меньшей энергией активации, а потому с большей скоростью.

В качестве примера на рис.8 представлена энергетическая диаграмма реакции типа:



протекающей без катализатора и с участием катализатора. Как видно без катализатора реагенты преодолевают энергетический барьер, равный  $E'_{акт}$  (рис.8). В присутствии катализатора энергия активации данной реакции снижается ( $E''_{акт}$ ). Очевидно, что, поскольку для протекания этой же реакции требуются значительно меньшие энергетические затраты ( $E''_{акт} < E'_{акт}$ ), то её скорость должна увеличиться.

Механизм действия катализатора заключается в том, сначала он (**К**) взаимодействует с одним из реагирующих веществ с образованием некоторого промежуточного активированного комплекса типа **АК**, который затем реагирует с другим компонентом, образуя продукты реакции и регенерируя катализатор:

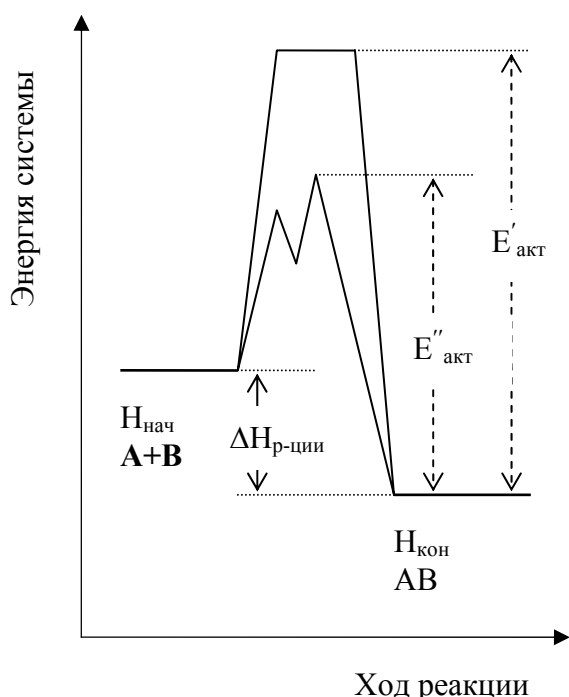
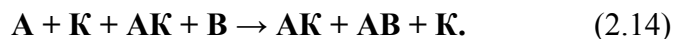
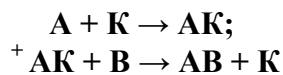


Рис.8. Энергетическая диаграмма реакции:  $A+B \rightarrow AB$ , протекающей без катализатора ( $E'_{акт}$ ) и с катализатором ( $E''_{акт}$ )

Следует подчеркнуть, что механизм участия катализатора в разных реакциях может быть различным и сопровождаться образованием одного, двух и большего числа активированных комплексов. Но суммарное уравнение всех стадий катализированного процесса сокращается до уравнения, отражающего переход реакционной системы из исходного состояния в конечное (типа 2.11):  $A + B \rightarrow AB$ .

Поэтому в случае катализа уравнение реакции часто записывают в виде:



В зависимости от однородности системы, в которой протекает процесс катализа, различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*. Катализаторы могут обладать избирательностью и повышать выход не всех, а только отдельных продуктов реакции. На активность катализатора влияют также добавки небольшого количества других веществ. Вещества, добавление которых сопровождается увеличением активности катализатора, называются *промоторами*. Вещества, которые ухудшают каталитическую активность, называют *каталитическими ядами*.

### Особенности кинетики гетерогенных реакций

Гетерогенные реакции, наряду с общими для химических реакций факторами, характеризуются рядом специфических особенностей. В отличие от гомогенных реакций они протекают не во всём объёме реакционной системы, а на поверхности раздела реагирующих фаз. Поэтому, во-первых, их скорость зависит от площади реакционной поверхности  $S$ . Во-вторых, если одно из реагирующих веществ является твёрдым, то его концентрация в кинетическое уравнение реакции не входит, поскольку является постоянной.

Кроме этого скорость ряда гетерогенных реакций может вообще не подчиняться основному закону кинетики и не зависеть от концентрации реагентов в растворе. Связано это с тем, что сама химическая реакция на поверхности происходит гораздо быстрее, чем новые порции реагентов успевают подойти (диффундировать) к ней из окружающей среды. Или, наоборот, образовавшиеся продукты реакции не успевают отойти от неё вглубь объёма, освободив место для новых порций реагентов. Толщина слоя  $\delta$  около реакционной поверхности, в котором происходит наибольшее изменение концентрации компонентов, называется *диффузным слоем*. Скорость такой гетерогенной реакции будет зависеть от скорости подвода реагента в зону химической реакции или от скорости отхода продуктов реакции от неё. В таких случаях говорят, что реакция протекает в *диффузной области*. Её скорость определяется скоростью диффузии  $\mathfrak{D}_d$  и подчиняется 1-му закону Фика:

$$\mathfrak{D}_d = D \cdot S \cdot \frac{c_v - c_s}{\delta}, \quad (2.16)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$   
 $S$  – площадь реакционной поверхности,  $\text{м}^2$   
 $c_v$  – объёмная концентрация,  $\text{моль}/\text{м}^3$   
 $c_s$  – поверхностная концентрация,  $\text{моль}/\text{м}^2$   
 $\delta$  – толщина диффузного слоя,  $\text{м}$ .

Если скорость диффузии выше скорости собственно химической реакции, то говорят о *кинетическом контроле*, т.е. процесс лимитируется химической реакцией. Если процесс протекает в кинетической области, то его скорость отражается практически неискажённым кинетическим уравнением с истинными порядками реакции и энергией активации.

При относительном равенстве скорости диффузии и скорости химической реакции процесс протекает в смешанной или переходной области. Энергичным перемешиванием или понижением температуры можно вывести процесс из диффузионной или смешанной области в кинетическую, и наоборот.

Таковы наиболее общие факторы, влияющие на скорость химических реакций.



### Вопросы для самоконтроля

1. Можно ли предсказать зависимость скорости реакции от концентрации?
2. Как доказать, что скорость химической реакции максимальна при стехиометрическом соотношении участвующих в реакции веществ? Почему это правило соблюдается не только для элементарных реакций, но и для других процессов?
3. Для каких реакций можно предсказать зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ?
4. Почему при повышении температуры скорость любой реакции увеличивается независимо от того, проходит ли она с выделением или поглощением теплоты?
5. Выведите формулу для расчёта энергии активации (уравнение Аррениуса) по известному значению температурного коэффициента скорости  $\gamma$  реакции (уравнение Вант-Гоффа) при данной температуре.
6. Жиры и углеводы окисляются в живых организмах при температурах около  $37^\circ\text{C}$ , а вне его их окисление происходит при  $450\text{-}500^\circ\text{C}$ . Объясните причины этого явления.
7. Каков механизм участия в химическом процессе веществ, замедляющих скорость химических реакций и называемых отрицательными катализаторами, или ингибиторами?

### III. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Все химические реакции можно разделить на *необратимые* и *обратимые*. Необратимые реакции протекают до конца, т.е. до полного израсходования одного из реагентов. Это означает, что необратимая реакция может протекать только в одном направлении. Обратимая же реакция может протекать как в прямом, так и обратном направлении. Как уже отмечалось выше в разделе «термодинамика», в таких реакционных системах, например, при изобарно-изотермических условиях, энергия Гиббса должна оставаться неизменной или  $\Delta G=0$ . Это означает, что в таком случае протекание как прямого, так и обратного процессов равновероятно. Такое состояние называют химическим равновесием, а отсутствие изменения энергии Гиббса – термодинамическим условием равновесия. С точки зрения химической кинетики, для равновесия характерно равенство скорости прямого и обратного процессов, т.е.  $\overset{\rightarrow}{V} = \overset{\leftarrow}{V}$  или  $V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$ . Это равенство называют кинетическим условием равновесия. В уравнении химической реакции для того, чтобы подчеркнуть, что система находится в равновесии, вместо знака равенства пользуются символом  $\rightleftharpoons$ . Если же в системе самопроизвольно протекает только какая-то одна реакция, например, слева направо, то следует пользоваться символом  $\rightarrow$ .

Известны два способа описания состояния равновесия: термодинамический и кинетический. Оба в итоге приходят к одинаковому выводу, известному как *основной закон химического равновесия* или *закон действующих масс*. Разница между этими подходами состоит в том, что термодинамический вывод является строгим, но более громоздким. Его

обычно используют в курсе физической химии. В элементарном курсе общей химии даётся более простой вывод закона действующих масс. Он основан на постулировании того, что скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, возведённых в степени, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Однако химические реакции, скорость которых выражается такой простой зависимостью, очень редки. В этом смысле кинетический вывод некорректен, что не мешает использовать его с учётом отмеченных замечаний. Для демонстрации этого вывода часто используют графический приём (рис.9).

На рис.9 показано изменение скоростей прямой и обратной реакций с течением времени. Вначале, при смешении исходных веществ, скорость прямой реакции максимальна, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере протекания реакции, исходные вещества расходуются и их концентрации падают. В результате этого скорость прямой реакции уменьшается.

Одновременно с началом реакции, появляются продукты реакции, и их концентрация со временем возрастает. Вследствие этого, начинается обратная реакция, а её скорость постепенно возрастает. Когда скорости этих реакций станут равными, наступает химическое равновесие.

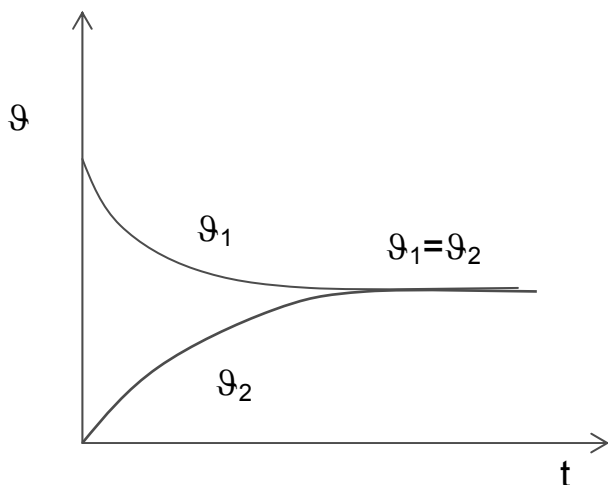
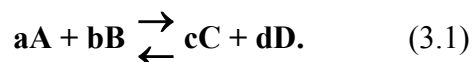


Рис.9.Изменение скорости прямой ( $v_1$ ) и обратной ( $v_2$ ) реакций с течением времени ( $t$ )

В качестве примера рассмотрим обратимую гомогенную (протекающую в растворе) химическую реакцию общего вида:



На основе отмеченного выше постулата, скорость прямой реакции запишется как  $v_{пр} = K_{пр}[A]^a[B]^b$ , а скорость обратной реакции, соответственно, как  $v_{обр} = K_{обр}[C]^c[D]^d$ .

При  $v_{пр} = v_{обр}$  будут равны и правые части кинетических уравнений, т.е.  $K_{пр}[A]^a[B]^b = K_{обр}[C]^c[D]^d$ . Преобразуем данное уравнение до вида:  $K_{пр}/K_{обр} = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$ . Отношение двух постоянных  $K_{пр}/K_{обр}$  также является постоянной. Эта постоянная служит количественной характеристикой химического равновесия и называется

константа равновесия. Обозначим её символом **K**. Поскольку в состоянии равновесия реагенты расходуются в прямой реакции и образуются в обратной реакции с одинаковой скоростью, то их концентрация при этом не меняется. Это означает, что при равновесии концентрации всех реагентов сохраняются постоянными. Их называют *равновесными концентрациями*. Отсюда окончательно:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}. \quad (3.2)$$

Если в системе присутствуют газообразные вещества, то их содержание обычно выражается с помощью парциального давления. Парциальное давление компонента составляет определённую часть от общего давления газовой фазы, создаваемого всеми газами в системе. Парциальное давление компонента обычно обозначают символом  $p$  с соответствующими ин-

дексами. Например, парциальное давление водорода  $H_2$  обозначается символом  $p_{H_2}$ . При этом константа равновесия обозначается символом  $K_p$ . Иногда для того, чтобы подчеркнуть постоянство константы равновесия только при постоянной температуре, используют символ  $K_p(T)$ .

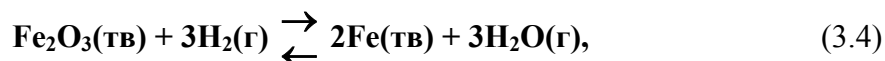
Вместо парциальных давлений широко используют также объёмные концентрации ( $c_i$ ) газов. Объёмные концентрации используются также и при выражении состава жидких растворов или содержания растворённых веществ. При этом константа равновесия обозначается символом  $K_c$ .

Для газовых равновесий обе константы связаны уравнением:

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{\Delta v}, \quad (3.3)$$

где  $\Delta v$  - разность между числом молей газов, образующихся и вступающих в реакцию.

В случае гетерогенных равновесных реакций концентрации веществ, находящихся в твёрдом состоянии, в уравнение константы гетерогенного равновесия не входят. Они как бы «спрятаны» в символе  $K$ . Это правило является основной особенностью гетерогенных процессов, о чём уже сообщалось выше при рассмотрении особенностей кинетики гетерогенных реакций. Например, для гетерогенной реакции, протекающей по схеме:



константа равновесия будет равна:

$$K_p(T) = \frac{p_{H_2O}^3}{p_{H_2}^3}. \quad (3.5)$$

Исключением из всех возможных случаев являются химические реакции, протекающие целиком в твёрдой фазе. Такие реакции идут на поверхности раздела твёрдых фаз и называются топохимическими. Примером топохимических реакций могут служить реакции взрыва твёрдых взрывчатых веществ или реакция превращения белого олова в серое (и наоборот). В таких системах, как легко догадаться по первому примеру, химическое равновесие вообще невозможно. В них устойчиво либо исходное состояние, либо конечное. Поэтому реакция, один раз начавшись, идёт до конца. Это необратимые реакции.

Уравнение 3.2 позволяет решать проблемы химических равновесий в любой системе. Анализ этого уравнения показывает, что, за исключением топохимических реакций, большинство химических реакций в той или иной степени обратимы, т.е. ни одна из них не идёт до конца. Равновесие всегда наступает раньше, чем полностью исчерпывается хотя бы один из реагентов. Это вытекает из того, что константа равновесия никогда не равна ни нулю, ни бесконечности. Поэтому содержание ни одного из компонентов (ни одно из  $p_i$  или  $c_i$ ) не может равняться нулю. При этом, чем больше величина константы равновесия ( $K \gg 1$ ), тем выше степень превращения исходных веществ и, наоборот, чем она меньше ( $K \ll 1$ ), тем выход прямой реакции меньше. Её величина, как и любой кинетической константы, зависит от природы реагирующих веществ, механизма реакции, температуры и не зависит от концентрации реагентов. Не зависит константа равновесия и от присутствия катализатора, но потому, что катализаторы ускоряют в равной мере как прямую, так и обратную реакции. Они могут лишь ускорить наступление химического равновесия.

### Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье

Напомним, что состояние химического равновесия является динамическим или подвижным. На его положение (а не на константу равновесия) влияют концентрации участвующих веществ, общее давление и температура. До тех пор пока все эти факторы остаются постоянными, положение равновесия не меняется. Но если изменить хотя бы один из них, то состояние равновесия нарушится и начнёт сдвигаться (смещаться) в ту или иную сторону. Обычно говорят, что равновесие смещается влево или вправо.

Рассмотрим подробнее влияние этих факторов.

### ***Влияние концентрации на нарушение равновесия***

В общем случае на состояние равновесия в химической системе может оказывать влияние изменение концентрации как исходных веществ, так и продуктов реакции, а также введение посторонних веществ, не являющихся участниками данного равновесия, но способных реагировать с кем-то из них. Допустим, что в системе 3.1, находящейся в состоянии равновесия, увеличено содержание (концентрация) одного (или обоих) из исходных веществ А и/или В. В этот момент равенство скорости прямого и обратного процессов нарушится, т.к. увеличение концентрации исходных веществ приведёт к увеличению скорости прямой реакции и  $V_{пр} > V_{обр}$ . Состояние равновесия нарушится, при этом расходование реагентов и образование продуктов реакции будет происходить с большей скоростью, чем до нарушения равновесия. По мере дополнительного образования продуктов реакции и расходования реагентов скорость прямой реакции будет снижаться, а обратной реакции - увеличиваться. Через некоторое время они снова выровняются и установится новое состояние равновесия. Но концентрация продуктов реакции станет больше, чем до нарушения равновесия. *Процесс изменения концентраций, вызванный нарушением равновесия, называется смещением или сдвигом равновесия*. Поскольку в результате оказанного воздействия имело место увеличение концентрации продуктов реакции, то говорят, что равновесие сместилось вправо. Аналогичного результата можно добиться, если имеется возможность уменьшить концентрацию конечных веществ. При увеличении же концентрации конечных веществ равновесие нарушится в противоположном направлении, т.к. в этот момент  $V_{обр} > V_{пр}$ . В этом случае равновесие будет смещаться влево, т.е. в сторону увеличения концентрации исходных веществ вплоть до установления нового равновесия.

Кроме отмеченного выше, состояние равновесия можно нарушить также и введением в равновесную систему иных веществ, не являющихся прямыми участниками данного равновесия. Для этого необходимо, чтобы оно взаимодействовало с одним из реагентов. Это приведёт к уменьшению концентрации этого вещества и соответствующему сдвигу равновесия. Такие вещества, как, например, катализаторы, в равной мере изменяют скорости прямой и обратной реакций, что в итоге не влияет на нарушение состояния равновесия. Вещества, инертные по отношению к равновесному процессу, влияния на его нарушение не оказывают.

### ***Влияние изменения давления на состояние равновесия***

Влияние давления на изменение состояния равновесия в системах возможно только в тех случаях, когда в реакции принимают участие газообразные вещества. Связано это с тем, что жидкие и твёрдые вещества практически несжимаемы, а потому их концентрация с изменением давления не меняется. Поэтому равновесие в системах с участием только веществ, находящихся в конденсированном состоянии, при изменении давления не нарушается. Не нарушается оно и в тех случаях, когда общее число молекул газов в ходе реакции не меняется. Если в реакцию вступает столько же молей одних газов, сколько молей других газов образуется в результате реакции, то при изменении давления в такой системе скорости прямой и обратной реакции изменяются в равной степени и равновесие не нарушается. Нарушение равновесия происходит только в том случае, когда число молекул газов, вступающих в реак-

цию и образующихся, неодинаково. При этом равновесие может нарушиться как при изменении общего давления (или объёма) в системе, так и при изменении парциального давления какого-либо из газообразных компонентов. Нетрудно видеть, что увеличение давления или уменьшение объёма должно сопровождаться увеличением концентрации молекул газов. Поэтому действие этого фактора аналогично влиянию концентрации на сдвиг равновесия.

### ***Влияние температуры на сдвиг равновесия***

Равновесие подавляющего большинства химических процессов сдвигается при изменении температуры. Причиной этого является различный знак теплового эффекта прямой и обратной реакций. В химическом равновесии всегда одна реакция протекает с выделением теплоты (экзотермически), а другая, противоположная ей, – поглощением теплоты (эндотермически). При изменении температуры скорость этих реакций изменяется синхронно, но в разной степени. Это можно наглядно продемонстрировать с помощью уравнения изотермы химической реакции, впервые выведенного Я. Вант-Гоффом, которое для стандартных условий упрощается до вида:  $\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_p(T)$ . Видно, что величина константы равновесия  $K_p$  зависит от температуры  $T$ . Поскольку  $K_p = K_{пр}/K_{обр}$ , то это, в свою очередь, означает, что изменение константы равновесия связано с неодинаковым изменением констант скорости прямой и обратной реакций. Можно показать, что при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции.

Закономерности, определяющие сдвиг равновесия в химических системах, представляют собой частный случай общего принципа, отражающего влияние различных факторов на поведение равновесных систем. Это принцип Ле Шателье:

*Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказано внешнее воздействие, то равновесие сместится таким образом, чтобы уменьшить оказанное воздействие.*

### **Вопросы для самоконтроля**

1. Как объяснить, почему изменение температуры в равновесной системе приводит к смещению равновесия?
2. Назовите факторы, смещающие равновесие и изменяющие константу равновесия.
3. Назовите факторы, позволяющие смещать равновесие, не изменяя константы равновесия.
4. Почему чем больше тепловой эффект реакции, тем сильнее сказывается изменение температуры на равновесие и константу равновесия?
5. Влияет ли температура на равновесие реакций с  $\Delta H = 0$ ?
6. Предложите возможные объяснения, почему концентрация вещества в кристаллическом и жидком состоянии не входит в выражение константы равновесия?

7. Для каких газов константа равновесия реакций с их участием не зависит от давления? В каких условиях эта зависимость становится заметной?

#### IV. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Наряду с рассмотренными выше представлениями о химическом равновесии в гомогенных и гетерогенных системах, в курсе химии рассматриваются также и другие (физические) виды равновесий: фазовое равновесие и адсорбционное равновесие. Понимание закономерностей этих видов равновесия представляет особый интерес для студентов, обучающихся по специальности инженер-технолог и на факультете инженерных систем и сооружений.

Равновесие, которое устанавливается при переходе вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава, называется *фазовым равновесием*.

Примерами фазового равновесия являются процессы плавления – кристаллизации и испарения – конденсации индивидуальных веществ, кристаллизация веществ из растворов, аллотропические превращения веществ и др.

Основы учения о фазовом равновесии были заложены Б.Клапейроном, Р. Клаузиусом, Дж.Гиббсом, а также российскими учёными Н.С.Курнаковым и Л.Г.Бергом.

Как и для химического равновесия, условием фазового равновесия является равенство энергии Гиббса процесса нулю или  $\Delta G=0$ . Фазовое равновесие является динамическим равновесием, т.е. скорость прямого процесса равна скорости обратного процесса. Для фазового равновесия соблюдается также принцип Ле Шателье.

Одним из общих законов гетерогенного равновесия является *правило фаз*, сформулированное в 1876 году Дж.Гиббсом. Согласно правилу фаз, числа степеней свободы  $S$ , фаз  $\Phi$ , независимых компонентов  $K$  и внешних условий  $n$ , влияющих на равновесие, взаимно связаны соотношением:

$$S + \Phi = K + n. \quad (3.6)$$

Прежде чем приступить к изложению сущности фазовых равновесий, сопровождающих большинство многокомпонентных систем, напомним и расширим некоторые определения.

**Фаза** – однородная часть (или совокупность гомогенных частей) системы, которая на всем протяжении обладает одинаковыми химическими, термодинамическими и физическими свойствами и отделена от других частей системы поверхностью раздела. Одна и та же фаза может быть представлена, например, и в виде одного монокристалла, и множества микрокристаллов (типа порошка). Все вместе они образуют одну фазу  $\Phi$ .

**Компоненты** (или *независимые компоненты*) - индивидуальные химические составные части системы, способные образовать любую фазу. Число компонентов, образующих данную систему, определяется как наименьшее число таких независимых составных частей системы. Число независимых компонентов (обозначим символом  $K$ ) может и совпадать, и не совпадать с числом индивидуальных веществ. В случае фазового равновесия, установившегося без протекания химических реакций, число независимых компонентов равно общему числу компонентов. Тогда как, например, в системе, состоящей из трёх индивидуальных веществ  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , число независимых компонентов равно не трём, а только двум (безразлично, каким именно). Допустим, если в качестве независимых компонентов выбрать  $\text{CaO}$

и  $\text{CO}_2$ , то, независимо от того, присутствовал первоначально в этой системе  $\text{CaCO}_3$  или нет, его образование произойдет в результате реакции  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ . Таким образом, число независимых компонентов  $K$  в общем случае равно числу индивидуальных веществ минус число уравнений (включая химические уравнения), связывающих эти вещества.

**Числом степеней свободы** (термодинамических степеней свободы или инвариантностью системы) называют число независимых термодинамических параметров (температура  $T$ , давление  $P$ , объем  $V$ , концентрация  $C_i$ ), описывающих состояние системы, которые можно произвольно менять в некоторых пределах без изменения числа фаз. Системы могут быть безвариантными (нонвариантными), одновариантными (моновариантными), двухвариантными (бивариантными) и т.д. Число параметров, оказывающих влияние на состояние системы, может быть и более высоким, и более низким. Состояние некоторых систем может зависеть от влияния магнитных полей, электрического тока, светового или другого излучения и др. На фазовое равновесие обычно влияют давление  $P$  и температура  $T$ .

В качестве наиболее простого примера рассмотрим однокомпонентную систему, состоящую из жидкой воды и водяного пара, в которой при определенных давлении  $P$  и температуре  $T$  имеются две фазы. Можно произвольно изменить температуру  $T$ , при этом, как известно, изменится  $P$ , произойдет некоторое перераспределение вещества между фазами, но число фаз (две!) не изменится. В данном примере давление  $P$  не является независимым параметром. (Зависимость между  $P$  и  $T$  выражается широко известным уравнением Клаузиуса – Клапейрона). Таким образом, число степеней свободы (обозначим символом  $C$ ) данной системы равно не двум, а единице.

В общем случае число степеней свободы  $C$  системы определяется разностью числа параметров и числа уравнений, связывающих эти параметры.

### Уравнение Клаузиуса – Клапейрона

Уравнение Клаузиуса – Клапейрона является дифференциальным уравнением линии равновесия любых двух фаз, построенной в координатах  $P$  и  $T$ , и обычно приводится в виде:

$$dP/dT = Q_{ф.п.}/(T \Delta V), \quad (3.7)$$

где  $Q_{ф.п.}$  – теплота (изменение энтальпии  $\Delta H_{ф.п.}$ ) фазового перехода.

На практике для расчета теплот фазовых переходов в каждом конкретном случае его интегрируют в не очень широком интервале температур от  $T_1$  до  $T_2$  и используют в виде:

$$\ln P_1/P_2 = Q_{ф.п.} (1/T_1 - 1/T_2). \quad (3.8)$$

Уравнение Клаузиуса – Клапейрона для той или иной системы, представленное графически в координатах  $P$  и  $T$ , называется *фазовой диаграммой* или *диаграммой состояния системы*. Оно позволяет судить о состоянии системы, определять условия устойчивости фаз и фазового равновесия.

### Однокомпонентные системы

В однокомпонентной системе каждая фаза ( $C_1=1$ ) может быть описана своим уравнением состояния  $f(P, T, V) = 0$ . Поэтому задание двух параметров (например,  $P$  и  $T$ ) однозначно определит состояние фазы. Другими словами, каждая точка на диаграмме, построенной в координатах  $P$  и  $T$ , соответствует какому-то определенному состоянию системы.

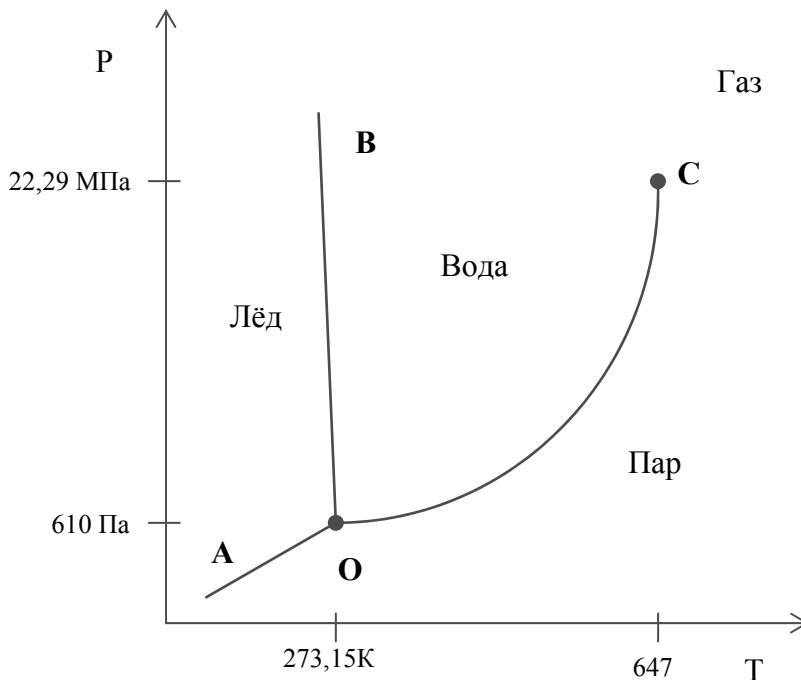
Правило фаз в этом случае имеет вид:

$$C = 3 - \Phi$$

$$\text{(или } C = K + n - \Phi = 1 + 2 - \Phi = 3 - \Phi\text{)}.$$

В соответствии с правилом фаз, в такой системе при наличии одной фазы имеется две степени свободы ( $C = 3 - 1 = 2$ ). Данная система бивариантна. При одновременном сосуществовании в равновесии двух фаз – одна степень свободы ( $C = 3 - 2 = 1$ ), система моновариантна. При равновесии трёх фаз – нуль степеней свободы ( $C = 3 - 3 = 0$ ), система невариантна. Более трёх фаз в однокомпонентной системе быть не может. Исходя из этого, на диаграмме состояния (в координатах  $P$  и  $T$ ) равновесию трёх фаз будет соответствовать точка, равновесию двух фаз – линия, одной фазе – область.

В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния воды (рис.10). Отметим, что



более полный вид диаграммы состояния воды отражает несколько модификаций льда и наличие у воды метастабильного состояния, которые рассматриваются при изучении темы «Вода и растворы». На данном этапе необходимо принципиальное знание диаграммы состояния воды и умение ею пользоваться.

На представленном рисунке видно, что линии  $OA$ ,  $OB$  и  $OC$  разделяют диаграмму на три области, соответствующие газообразному, жидкому и твёрдому состояниям. В любой из трёх областей, не выходя за её пределы и не касаясь указанных линий диаграммы, система однофазна ( $\Phi = 1$ ) и двухвариантна. Это

Рис.10. Диаграмма состояния воды

означает, что можно произвольно в известных пределах менять оба параметра – температуру и давление, не изменяя фазового состояния системы.

Линия  $OC$  – это линия испарения или кипения жидкой воды, характеризующая температурную зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой. Она отражает равновесие процесса кипения и заканчивается точкой  $C$ , которая называется *критической*. Это означает, что при температурах выше этой точки воду нельзя получить в жидком состоянии ни при каком давлении. Критическая температура для воды –  $647\text{K}$ , а критическое давление –  $22,29\text{МПа}$ .

Линия  $OB$  – это кривая плавления или таяния льда. Как видно из рисунка 10, при увеличении давления температура плавления несколько уменьшается. Это объясняется разрывом водородных связей при увеличении давления. Для большинства веществ, в том числе и для воды, эта зависимость незначительная.

Линия  $OA$  – кривая возгонки (сублимации – перехода из твёрдого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние) Она характеризует температурную зависимость давления насыщенного пара над льдом.



Любая точка на линиях ОА, ОВ, ОС отвечает двухфазной системе и равновесию между соответствующими фазами. Двухфазная система, как показано выше при  $\Phi = 2$   $C = 3 - 2 = 1$ , моновариантна. Находясь на любой из этих линий, нельзя произвольно менять оба параметра  $P$  и  $T$ , не нарушая фазового равновесия.

Точка  $O$  – это тройная точка. Она соответствует равновесию между всеми тремя фазами воды ( $\Phi = 3$ ). В таком состоянии система невариантна ( $C = 3 - 3 = 0$ ) и при любом изменении температуры и давления равновесие в ней нарушится в том или ином направлении.

### Двухкомпонентные системы

Учение о зависимости свойств многокомпонентных систем (давление пара, температура плавления или кристаллизации, кипения и др.) и условий их существования от состава получило название «физико-химический анализ». Его основы были заложены академиком Н.С.Курнаковым. В стенах Казанского государственного университета применение и дальнейшее развитие этого метода получило в трудах профессора Л.Г.Берга и его учеников.

Для двухкомпонентных систем нужно учитывать дополнительные параметры состояния системы – концентрации компонентов. Уравнение их состояния можно представить в общем виде как  $f(P, T, C_1, C_2) = 0$ . Таким образом, состояние двухкомпонентных систем можно характеризовать влиянием трёх независимых параметров (температуры, давления и концентрации одного из компонентов). В большинстве практических случаев число независимых параметров можно сократить до двух (например, если проводить некоторые процессы при постоянном давлении). Правило фаз в этом случае для двухкомпонентных систем приобретает следующий вид:

$$C + \Phi = K + 2, \quad (3.8)$$

где  $2 = n$  – это число параметров, влияющих на состояние системы.

Это позволяет упростить задачу графического построения диаграммы состояния, определив её в систему двух координат: свойство – состав и представить на плоскости с выбранной системой координат. Такие зависимости в виде диаграмм состав – свойство обычно называют *диаграмма состояния*, а в виде состав – температура называют *диаграмма плавкости*. Для экспериментального построения диаграмм фазовых состояний пользуются данными дифференциально-термического анализа ДТА или температурно-сканирующей калориметрии ТСК системы. Построение диаграмм состояния двух- и многокомпонентных систем основано на принципах непрерывности и соответствия, сформулированных Н.С.Курнаковым. Согласно первому принципу, при непрерывном изменении параметров состояния системы (состав, температура и др.), свойства её фаз изменяются непрерывно. По второму принципу, каждой фазе или совокупности фаз соответствует определённый геометрический образ на диаграмме (точка, линия, часть плоскости и т.д.). Для этого с помощью, например, метода ДТА определяют температуру тех или иных фазовых переходов как индивидуальных компонентов, так и их смесей различного состава. После этого полученные данные наносят на диаграмму состояния в виде отдельных точек, которые, в свою очередь, на основе принципа непрерывности, соединяют непрерывными линиями. Диаграммы состояния различных систем отличаются большим многообразием, но в основе их обычно выделяют три следующих наиболее характерных случая. Остальные случаи рассматриваются как различные комбинации основных типов диаграмм состояния или диаграмм плавкости. Примерный вид диаграмм состояния таких систем представлен на рис.11, 12, 13, 14.

- А. Компоненты неограниченно растворяются в жидком состоянии, а в твёрдом состоянии не образуют ни твёрдых растворов, ни химических соединений (или эвтектические смеси).

Наиболее типичный вид диаграмм с эвтектикой представлен на рис.11. Соответствующие обозначения даны непосредственно на диаграмме. Видно, что выше линий  $T_A E$  и  $E T_B$ , называемых линиями ликвидуса (от латинского liquidus – жидкий), система находится в жидком состоянии. В этой области система однофазна и обладает двумя степенями свободы. В известных пределах можно менять и температуру, и состав (концентрацию), не вызывая появления новых фаз. Линия  $T_A E$  – кривая температур начала кристаллизации вещества А. Линия  $E T_B$  – кривая температур начала кристаллизации вещества В. Каждая точка на этих кривых отражает связь между температурой и составом расплава (раствора), равновесного с кристаллами соответствующего вещества. При охлаждении по мере кристаллизации одного из веществ расплав обогащается противоположным компонентом, а температура снижается вдоль соответствующей линии ликвидуса. При этом система является двухфазной и обладает одной степенью свободы. По достижении точки  $E$ , характеризующей наиболее низкую температуру, при которой каждый из компонентов может находиться в жидком состоянии, происходит кристаллизация обоих компонентов. Кристаллизация в эвтектической точке происходит в особых условиях. Каждый из компонентов кристаллизуется в собственной кристаллической фазе, одновременно образуя тончайшую высокодисперсную смесь. Такая смесь называется эвтектической или *эвтектикой* (по гречески – легкоплавкий). Эвтектика отличается иными физическими свойствами от простой механической смеси более крупных кристаллов этих же веществ, но не является их химическим соединением. В точке эвтектики  $E$  в равновесии находятся жидкий расплав и твёрдые компоненты А и В. В этой точке система невариантна. Ниже точки  $E$  жидкость отсутствует. Система становится бивариантной. Линия  $MH$  называется линией солидуса или *солидусом* (по-гречески – твёрдый).

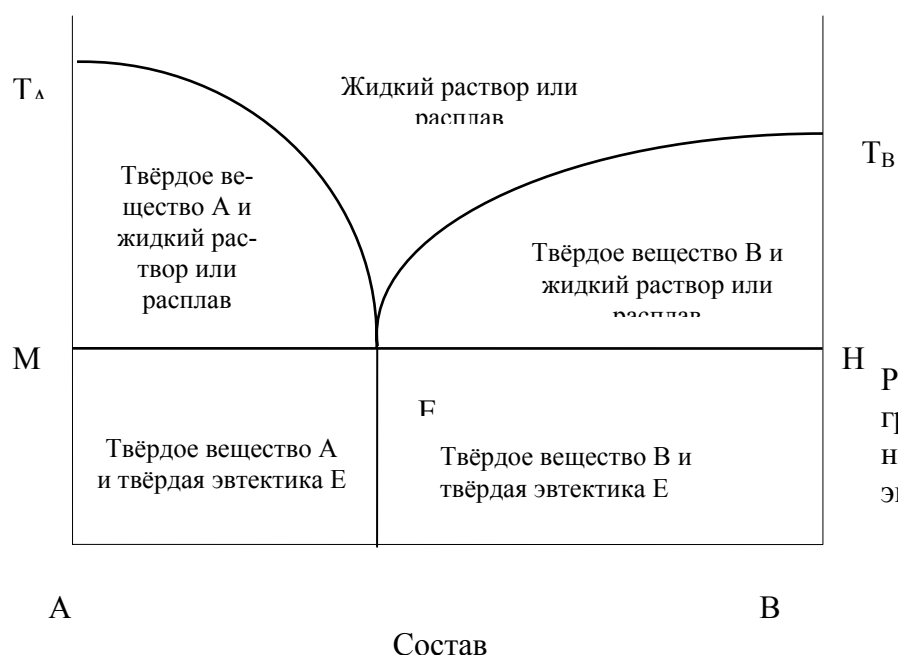


Рис. 11. Фазовая диаграмма двухкомпонентной (А + В) системы с эвтектикой:

- а) кривые линии - линия ликвидуса (выше которой система находится в жидком состоянии); б) прямая линия  $MH$  - линия солидуса (ниже которой система находится в твёрдом состоянии, а в точке эвтектики  $E$  существует равновесная смесь расплава состава  $E$  и высокодисперсных кристалликов эвтектической смеси  $A$  и  $B$ );  $T_A$  и  $T_B$  - температуры плавления соответствующих компонентов.

Образование эвтектических смесей характерно для многих двухкомпонентных систем, таких как некоторые сплавы металлов, смеси воды с солями. Эффект получения легкоплавких смесей широко используется при создании различных припоев или антиобледенителей.

Б. Компоненты неограниченно растворяются в жидком состоянии, а в твёрдом состоянии образуют химические соединения (или системы с химическими соединениями).

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с образованием химического соединения могут быть двух типов (рис. 12 и 13). На рис.12 представлена диаграмма двухкомпонентной системы, в которой образуется прочное химическое соединение, устойчивое при температуре плавления. Такие соединения называются конгруэнтно плавящимися. Точка D (дистектика) на диаграмме позволяет судить о температуре плавления этого соединения и его составе. Более высокий и острый максимум на диаграмме свидетельствует о более высокой устойчивости соединения. Если два компонента образуют несколько конгруэнтно плавящихся химических соединений, то диаграмма будет иметь более сложный вид. Количество образующихся на такой диаграмме максимумов будет свидетельствовать о количестве химических соединений и их химическом составе.

В некоторых случаях химическое соединение, образуемое двумя компонентами, разлагается, не достигнув температуры плавления. Гипотетическая температура его плавления представлена в виде максимума на пунктирной кривой. Такое соединение называется инконгруэнтно плавящимся. Пример такой диаграммы представлен на рис.13. Вследствие распада данного соединения, на кривой ликвидуса возникает особая точка (излом) вместо максимума. Такая точка U называется перитектикой и характеризует равновесие жидкой фазы и двух твёрдых фаз: эвтектики состава E и кристаллов  $\text{CaSiO}_3$ .

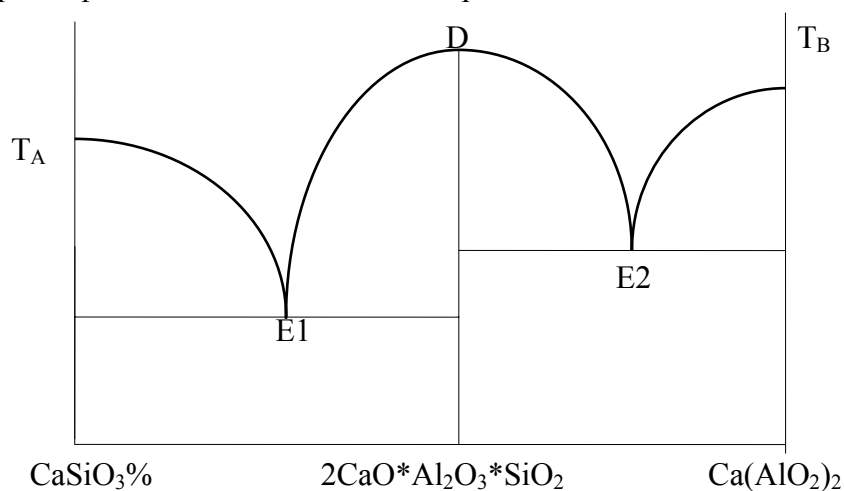


Рис.12. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся без разложения (D– дистектика или  $T_{пл}$  соединения)

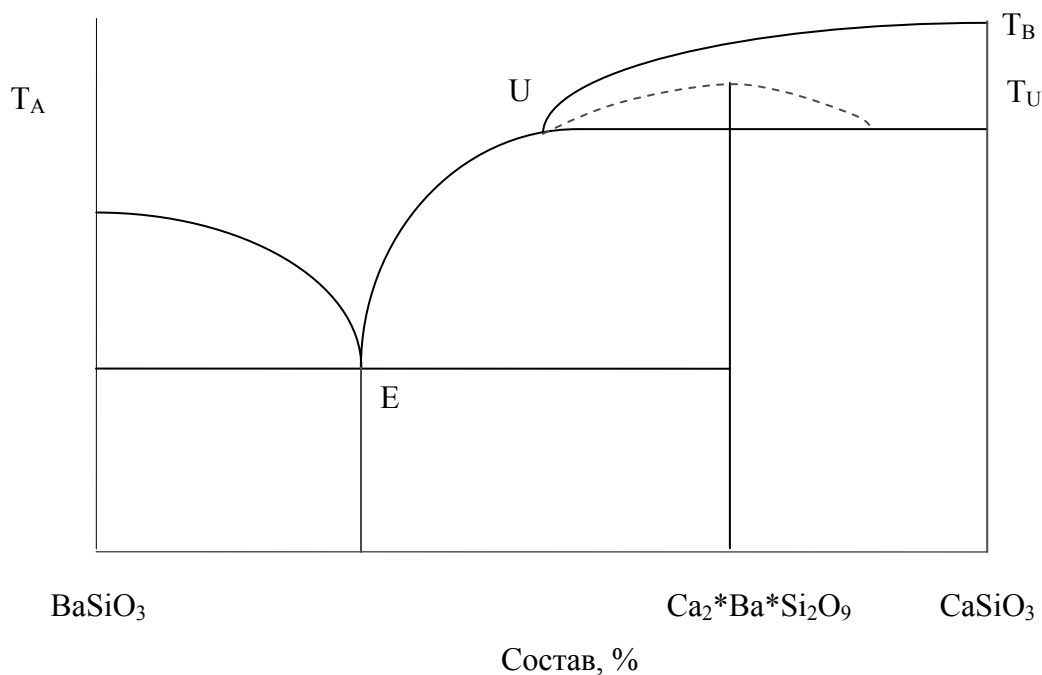


Рис.13. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с химическим соединением, плавящимся с разложением (U - перитектика)

В. Компоненты неограниченно растворяются в жидком состоянии, а в твёрдом состоянии образуют твёрдые растворы (или твёрдые растворы)

В таких системах (рис.14) компоненты при кристаллизации образуют твёрдые растворы замещения (замещая друг друга в узлах кристаллической решётки) или внедрения (внедряясь в междоузлия кристаллической решётки).

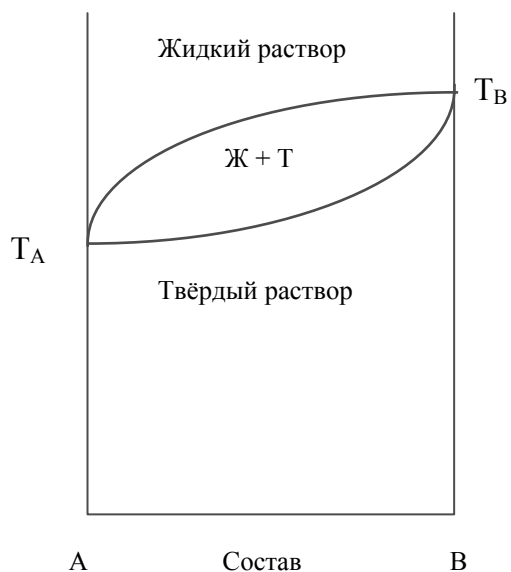
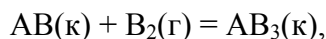


Рис.14. Диаграмма плавкости системы А и В с образованием твёрдого раствора

## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ

При изучении данной темы, наряду с работой по учебнику, лекционному материалу и результатам лабораторного практикума, большое значение придаётся решению задач. Рассмотрим решение нескольких типовых задач на следующих примерах.

**Пример 6.** Определить знаки  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  для реакции



протекающей при стандартных условиях в прямом направлении. Как будет изменяться значение  $\Delta G$  с ростом температуры?

Решение. Самопроизвольное протекание реакции указывает на то, что для неё  $\Delta G < 0$ . Как следует из химического уравнения, в результате реакции общее число частиц в системе уменьшается, причём расходуется газ  $B_2$ , а образуется кристаллическое вещество  $AB_3$ ; это означает, что система переходит в состояние с более высокой упорядоченностью, т.е. для рассматриваемой реакции  $\Delta S < 0$ . Таким образом, в уравнении  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  величина  $\Delta G$  – отрицательна, а второй член правой части уравнения ( $-T\Delta S$ ) положителен. Это возможно только в том случае, если  $\Delta H < 0$ . С ростом температуры положительное значение члена  $-T\Delta S$  в уравнении возрастает, так что величина  $\Delta G$  будет становиться менее отрицательной.

**Пример 7.** Пользуясь справочными данными, установить, возможно ли при температурах 298 и 2500 К восстановление диоксида титана до свободного металла по схеме:



Зависимостью  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  от температуры пренебречь.

Решение. В Приложении находим значения  $\Delta G^0_{обр}$  (в кДж/моль) при 298 К для  $TiO_2(к)$  (-889,6) и  $CO$  (-137,1). Тогда, в соответствии с уравнением 1.15, запишем для рассматриваемой реакции:  $\Delta G^0_{298} = -137,1 \cdot 2 - (-889,6) = 614,4$  кДж.

Поскольку  $\Delta G^0_{298} > 0$ , то восстановление  $TiO_2$  при 298 К невозможно.

Для расчета  $\Delta G^0_{2500}$  воспользуемся уравнением  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . При этом, в соответствии с указанием в условии задачи, используем значения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  при 298 К. Для расчета  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  реакции необходимо найти в приложении значения  $\Delta H^0_{обр}$  для  $TiO_2$  (-943,9) и  $CO$  (-110,5), а также значения  $S^0_{обр}$  [в Дж/моль·К] для  $TiO_2$  (50,3),  $Ti$  (30,6) и  $CO$  (197,5).

Тогда для рассматриваемой реакции:

$$\Delta H^0 = -110,5 \cdot 2 - (-943,9) = 722 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0 = 30,6 + 197,5 \cdot 2 - 50,3 - 5,7 \cdot 2 = 425,6 - 61,7 = 363,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Теперь находим  $\Delta G^0_{2500}$  реакции, выражая  $\Delta S^0$  в кДж/моль·К

$\Delta G^0_{2500} = \Delta H^0_{2500} - T\Delta S^0_{2500} = 722,9 - 2500 \cdot 363,9/1000 = 722,9 - 909,8 = -186,9$  кДж. Таким образом,  $\Delta G^0_{2500} < 0$ , поэтому восстановление  $TiO_2$  графитом при 2500 К возможно.

В некоторых случаях в условии задачи требуется определить температуру, при которой меняется знак  $\Delta G$  реакции или наступает равновесие. Для этого необходимо рассчитать температуру  $T_p$ , при которой  $\Delta G = 0$ . Поэтому уравнение  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  запишем как  $\Delta H - T\Delta S = 0$  и из него с учетом, что  $T_p(K)$  должна быть положительной, определим  $T = |\Delta H| / |\Delta S|$ .

Отсюда,  $T_p = 722/0,3639 = 1983$  К.

**Контрольные задания**  
*по термодинамике*

**Задание 1.** Вычислить  $\Delta H^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$  реакций (предварительно расставьте коэффициенты, а необходимые для термодинамического расчета данные возьмите из приложения):

- 01)  $C_2H_6(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- 02)  $C_2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- 03)  $CH_4(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- 04)  $C_6H_6(l) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- 05)  $CH_3OH(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- 06)  $C_2H_4(g) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- 07)  $C_2H_5OH(l) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(g)$
- 08)  $H_2S(g) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g) + H_2O(l)$
- 09)  $Fe_2O_3(k) + CO(g) \rightarrow Fe(k) + CO_2(g)$
- 10)  $Fe_2O_3(k) + H_2(g) \rightarrow Fe(k) + H_2O(l)$
- 11)  $Fe_2O_3(k) + C(\text{графит}) \rightarrow Fe(k) + CO_2(g)$
- 12)  $HCl(g) + O_2(g) \rightarrow Cl_2(g) + H_2O(g)$
- 13)  $NO(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$
- 14)  $NO(g) + NO_2(g) \rightarrow N_2O_3(g)$
- 15)  $Ca(OH)_2(k) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(k) + H_2O(l)$
- 16)  $CaO(k) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(k)$
- 17)  $CaO(k) + P_2O_5(k) = Ca_3(PO_4)_2(k)$
- 18)  $N_2O(g) + Mg(k) = Mg_3N_2(k) + O_2$

**Задание 2.** Не проводя количественных расчетов, определите качественно знак  $\Delta H^{\circ}_{298}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$  для

- 01) реакции типа:  $2A(g) + B(l) = C(l)$ , протекающей при стандартных условиях в прямом направлении;
- 02) экзотермической реакции типа:  $2A(g) + B(g) = 2C(g)$ ;
- 03) реакции типа:  $2A(g) + 3B(g) = 2C(l) + 2D(g)$ , протекающей при стандартных условиях в прямом направлении;
- 04) экзотермической реакции типа:  $2A(k) + 3B(g) = C(k) + 3D(g)$ ;

- 05) реакции типа:  $4A(\text{г}) + B(\text{г}) = 2C(\text{г}) + 2D(\text{ж})$ , протекающей при стандартных условиях в прямом направлении;
- 06) экзотермической реакции типа:  $3A(\text{к}) + 4B(\text{г}) = 2C(\text{г}) + 2D(\text{ж})$ ;
- 07) реакции типа:  $2A(\text{г}) + 3B = 4C(\text{г}) + 2D(\text{г})$ , протекающей при стандартных условиях в прямом направлении;
- 08) эндотермической реакции типа:  $A(\text{к}) = B(\text{к}) + C(\text{г})$ ;
- 09) реакции типа:  $2A_2(\text{г}) + B_2(\text{г}) = 2A_2B(\text{г})$ , протекающей при стандартных условиях в обратном направлении;
- 10) эндотермической реакции типа:  $A(\text{г}) + 2B(\text{г}) = C(\text{г})$ ;
- 11) реакции типа:  $A(\text{г}) + 2B(\text{г}) = 2C(\text{г}) + D(\text{ж})$ , протекающей при стандартных условиях в прямом направлении;
- 12) экзотермической реакции типа:  $A(\text{ж}) + 2B(\text{ж}) = C(\text{к}) + D(\text{г})$ .
- 13) реакции типа:  $4A(\text{к}) + 3B(\text{г}) = 2C(\text{к})$ , протекающей в прямом направлении;
- 14) эндотермической реакции типа:  $2A(\text{г}) + 6B(\text{к}) = 2C(\text{к}) + D(\text{г})$ ;
- 15) реакции типа:  $A(\text{к}) + 4B(\text{г}) = 2C(\text{г}) + 2D(\text{ж})$ , протекающей при стандартных условиях в прямом направлении;
- 16) экзотермической реакции типа:  $A(\text{ж}) + 2B(\text{г}) = C(\text{г}) + 2D(\text{ж})$ ;
- 17) реакции типа:  $A(\text{г}) + 2B(\text{г}) = 2C(\text{г}) + D(\text{ж})$ , протекающей при стандартных условиях в обратном направлении;
- 18) эндотермической реакции типа:  $2A(\text{г}) + 3B(\text{г}) = 2C(\text{ж}) + 2D(\text{г})$

**Стандартные термодинамические потенциалы образования  
некоторых химических веществ**

Вещество	Состояние	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
ВаО	к (кристалл)	-558,6	70,6	-528,4
ВаСО <sub>3</sub>	к	-1218,0	112,6	-1138,8
ВеО	к	-600,6	14,5	-581,6
ВеСО <sub>3</sub>	к	-1012,0		-944,7
С	Графит	0	5,4	0
С	Алмаз	1,8	2,4	2,55
СН <sub>4</sub>	г (газ)	-74,9	186,2	-50,8
С <sub>2</sub> Н <sub>2</sub>	г	226,8	200,8	209,2
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub>	г	52,3	219,7	68,1
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	г	-84,68	229,5	-32,89
С <sub>6</sub> Н <sub>6</sub>	ж (жидкость)	82,9	269,2	129,7
СН <sub>3</sub> ОН	ж	-201,2	126,8	-166,23
С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН	ж	-276,6	160,7	-174,8
СО	г	-110,5	197,5	-137,1
СО <sub>2</sub>	г	-393,5	213,7	-394,4
Са	к	0	41,42	0
СаО	к	-635,5	39,7	-604,2
Са(ОН) <sub>2</sub>	к	-986,6	83,4	-898,5
СаСО <sub>3</sub>	к	-1207,0	88,7	-1129,7



			Продолжение	приложения
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	к	-4142,0	242,0	-3867,3
$\text{CaSO}_4$	к	-1424	106,7	-1318,3
Fe	к	0	27,15	0
$\text{FeCl}_2$	к	-341,0	120,1	-301,7
$\text{FeCl}_3$	к	-390,8	154,4	-328,7
$\text{FeO}$	к	-270,0	55,2	-244,3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	к	-828,2	82,4	-740,3
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	к	-1120,9	146,4	-1014,2
H	г	217,94	114,6	203,26
$\text{H}_2$	г	0	131,0	0
$\text{H}_2\text{O}$	г	-241,8	188,7	-228,9
$\text{H}_2\text{O}$	ж	-285,8	70,1	-237,3
$\text{H}_2\text{O}_2$	ж	-187,8	109,6	-120,4
HCl	г	-92,3	186,8	-95,1
$\text{H}_2\text{S}$	г	-20,17	205,6	-33,01
$\text{N}_2$	г	0	191,5	0
$\text{NH}_3$	г	-46,2	192,6	-16,7
NO	г	90,3	210,6	88,6
$\text{NO}_2$	г	33,5	240,2	51,5
$\text{N}_2\text{O}_3$	г	83,3	307,0	140,5
$\text{N}_2\text{O}$	г	82,0	219,9	104,1
O	г	247,5	161,0	230,1
$\text{O}_2$	г	0	205,0	0

			Окончание	приложения
O <sub>3</sub>	г	142,3	238,8	163,4
PCl <sub>3</sub>	г	-273,1	312,1	-286,2
PCl <sub>5</sub>	г	-369,4	352,7	-324,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	г	-1492,0	114,5	-1348,8
S	к, ромб	0	31,88	0
SO <sub>2</sub>	г	-296,0	248,1	-300,2
SO <sub>3</sub>	г	-395,8	256,7	-371,2
H <sub>2</sub> S	г	-435,9	82,6	-408,0
Cl <sub>2</sub>	г	0	222,9	0
HCl	г	-92,3	186,8	-95,2
Mg	к	0	32,5	0
MgCl <sub>2</sub>	к	-641,6	89,6	-592,1
MgO	к	-601,24	26,94	-569,4
Mg(OH) <sub>2</sub>	к	-924,7	63,14	-833,8
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	к	-461,1	87,9	-400,9

## РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ПО КИНЕТИКЕ И РАВНОВЕСИЮ

Рассмотрим решение нескольких типовых задач на следующих примерах.

**Пример 1.** Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в равновесной газовой системе:  $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{г})$ ,

если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится при этом равновесие в системе?

*Решение.* В соответствии с основным законом кинетики (законом действия масс), скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, возведённых в некоторую степень. Этот показатель степени называется порядком скорости реакции по соответствующему компоненту, или частным порядком. Его величина зависит от механизма протекания реакции. Поскольку в условии задачи не упоминается о механизме реакции, то следует считать, что она протекает по простому механизму, отражаемому уравнением химической реакции. В этом случае частные порядки совпадают со стехиометрическими коэффициентами перед соответствующими компонентами уравнения химической реакции. Обозначим исходные концентрации реагирующих веществ следующим образом:  $[\text{SO}_2]_0 = a$ ,  $[\text{O}_2]_0 = b$ ,  $[\text{SO}_3]_0 = c$ , тогда скорости прямой  $V_{\text{пр}}$  и обратной  $V_{\text{обр}}$  реакций до изменения объёма можно записать как:

$$V_{\text{пр}} = K a^2 b \quad \text{и} \quad V_{\text{обр}} = K_1 c^2.$$

После уменьшения объёма гомогенной системы в три раза, концентрация каждого из веществ увеличивается в три раза, следовательно:  $[\text{SO}_2]_1 = 3a$ ,  $[\text{O}_2]_1 = 3b$ ;  $[\text{SO}_3]_1 = 3c$ . При новых концентрациях скорости прямой  $V'_{\text{пр}}$  и обратной  $V'_{\text{обр}}$  реакции составят, соответственно:

$$V'_{\text{пр}} = K (3a)^2 (3b) = 27K a^2 b \quad \text{и} \quad V'_{\text{обр}} = K_1 (3c)^2 = 9K_1 c^2.$$

Отсюда,

$$\frac{v'_{\text{пр}}}{v_{\text{пр}}} = \frac{27 K a^2 b}{K a^2 b} = 27; \quad \frac{v'_{\text{обр}}}{v_{\text{обр}}} = \frac{9 K_1 c^2}{K_1 c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции должна увеличиться в 27 раз, а обратной - в девять раз. При этом равновесие в системе должно сместиться вправо в сторону образования  $\text{SO}_3$ .

**Пример 2.** Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70°C, если температурный коэффициент реакции равен 2.

*Решение.* Зависимость скорости химической реакции от температуры выражается эмпирическим правилом Вант-Гоффа:

$$v_2 = v_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Отсюда

$$v_2 = v_1 2^{\frac{70 - 30}{10}} = v_1 2^4 = 16 v_1.$$

Следовательно, скорость реакции  $V_2$  при температуре  $70^\circ\text{C}$  будет превышать скорость этой же реакции  $V_1$  при температуре  $30^\circ\text{C}$  в 16 раз.

Для определения энергии активации реакции  $E_{\text{акт}}$  следует воспользоваться уравнением Аррениуса:

$$K = Z \cdot e^{-E_a / RT},$$

где  $K$  - константа скорости реакции;

$Z$  - предэкспоненциальный или частотный фактор, учитывающий частоту столкновений частиц;

$R$  - универсальная газовая постоянная, равная  $8,31$  Дж/моль К;

$T$  - температура, К.

При одинаковых концентрациях реагирующих веществ отношение скоростей реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$  будет равно отношению констант скорости данной реакции при этих же температурах, соответственно,  $K_2$  и  $K_1$ .

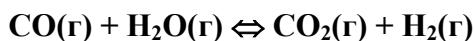
Отсюда  $V_2/V_1 = K_2/K_1 = (Ze^{-E_{\text{акт}}/RT_2}) / (Ze^{-E_{\text{акт}}/RT_1})$ .

После преобразования получим  $K_2/K_1 = e^{-E_{\text{акт}}(1/T_2 - 1/T_1)/R}$ .

При логарифмировании получаем  $\ln(K_2/K_1) = -E_{\text{акт}}(1/T_2 - 1/T_1)/R$ . Следовательно,

$$E_{\text{акт}} = -R \ln(K_2/K_1) / (1/T_2 - 1/T_1) = R \ln(K_2/K_1) T_2 T_1 / (T_2 - T_1).$$

**Пример 3.** Константа равновесия в гомогенной системе:



при  $850^\circ\text{C}$  равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех веществ, если исходные концентрации составляли:  $[\text{CO}]_0 = 3$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 2$  моль/л.

*Решение.* В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакции равны, а отношение констант этих скоростей постоянно и называется константой равновесия данной системы:

$$v_{\text{пр}} = K_1[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]; \quad v_{\text{обр}} = K_2[\text{CO}_2][\text{H}_2];$$

$$K_1[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] = K_2[\text{CO}_2][\text{H}_2];$$

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Предположим, что к моменту установления равновесия образовалось  $x$  моль/л  $\text{CO}_2$ . Тогда, согласно уравнению реакции, количество образовавшегося водорода также составит  $x$  моль/л. При этом столько же молей  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  израсходуется. Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ можно представить как:

$$[\text{CO}_2]_p = [\text{H}_2]_p = x \text{ моль/л}; \quad [\text{CO}]_p = (3 - x) \text{ моль/л}; \quad [\text{H}_2\text{O}]_p = (2 - x) \text{ моль/л}.$$

Зная величину константы равновесия, находим значение  $x$ :

$$1 = \frac{x^2}{(3 - x)(2 - x)};$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2;$$

$$5x = 6,$$

$$x = 1,2 \text{ моль/л.}$$

Затем исходные концентрации всех веществ:

$$[\text{CO}_2]_{\text{p}} = [\text{H}_2]_{\text{p}} = 1,2 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{CO}]_{\text{p}} = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{p}} = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/л.}$$

**Пример 4.** Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по схеме:



Как следует изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие вправо, т.е. в сторону прямой реакции - разложения  $\text{PCl}_5$ ?

*Решение.* Смещение или сдвиг химического равновесия - это изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции.

Направление, в котором сместится равновесие, определяется по принципу Ле Шателье:

*если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказано внешнее воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится.*

а) Поскольку реакция разложения  $\text{PCl}_5$  эндотермическая ( $\Delta H > 0$ ), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру.

б) Поскольку разложение  $\text{PCl}_5$  сопровождается увеличением количества вещества (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия вправо необходимо понизить давление.

в) Смещение равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации  $\text{PCl}_5$ , так и уменьшением концентрации  $\text{PCl}_3$  или  $\text{Cl}_2$ .

### Примеры задач для решения на занятии

1/. Через некоторое время после начала реакции  $A+3B \rightarrow C+2D$  концентрации веществ составили:  $[A] = 0,8$ ;  $[B] = 0,9$ ;  $[C] = 0,2$  моль/л.

Каковы исходные концентрации веществ А и В?

2/. Во сколько раз изменится скорость реакции:  $2A + B \rightarrow A_2B$ , если концентрацию вещества А увеличить в 3 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 2 раза?

3/. Реакция между веществами А и В выражается уравнением:  $2A + B = A_2B$ . Начальная концентрация вещества А равна 0.02, а вещества В – 0,008 моль/л. Константа скорости реакции при некоторой температуре равна 2,4.

Найти начальную скорость реакции и скорость реакции через некоторый промежуток времени, когда концентрация вещества  $A_2B$  составит 0,002 моль/л.

4/. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если повысить температуру от 27 до 47°C. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

Рассчитайте энергию активации данной реакции.

5/. В гомогенной газовой системе  $A + 2B \rightleftharpoons 2C + D$  равновесие установилось при концентрациях:  $[B] = 0,4$  и  $[C] = 0,2$  моль/л. Константа равновесия системы равна 0,1.

Вычислите исходные концентрации веществ А и В.

6/. При некоторой температуре константа равновесия в гомогенной системе:  $CO_2(г) + H_2(г) \rightleftharpoons CO(г) + H_2O(г)$  равна 1.

Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации составляют:  $[CO_2]_0 = 0,40$  моль/л;  $[H_2]_0 = 0,20$  моль/л.

7/. В системе:  $N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftharpoons 2NH_3(г)$ ;  $\Delta H^0 = -92,4$  кДж, находящейся в состоянии равновесия, концентрации участвующих веществ равны, соответственно:  $[N_2]_p = 0,2$ ;  $[H_2]_p = 0,7$  и  $[NH_3]_p = 0,2$  моль/л.

Определить: а) исходные концентрации водорода и азота;

б) в каком направлении сместится равновесие, если уменьшить объём реакционного сосуда?

в) в каком направлении сместится равновесие при нагревании?

**Контрольные задания**  
по кинетике и равновесию

1. Реакция протекает по схеме:  $N_2 + O_2 = 2NO$ . Концентрации исходных веществ до начала реакции составляли, соответственно:

$$[N_2] = 0,049, \text{ а } [O_2] = 0,01 \text{ моль/л.}$$

Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда  $[NO]=0,005$  моль/л.

2. Реакция идёт по уравнению  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ . Концентрации участвующих в ней веществ составляли:

$$[N_2] = 0,80 \text{ моль/л; } [H_2] = 1,5 \text{ моль/л; } [NH_3] = 0,10 \text{ моль/л.}$$

Вычислите концентрацию водорода и аммиака в момент, когда  $[N_2] = 0,5$  моль/л.

3. Через некоторое время после начала реакции  $3A+B \rightarrow 2C+D$  концентрации веществ составляли:

$$[A] = 0,03; [B] = 0,01; [C] = 0,008 \text{ моль/л.}$$

Каковы исходные концентрации веществ А и В?

4. Окисление серы протекает по уравнению:  $S(ж)+O_2(г)=SO_2(г)$ . Как изменится скорость этой реакции, если объем реакционной системы уменьшить в четыре раза?

5. Реакция протекает по уравнению:  $2SO_2(г)+O_2(г)=2SO_3(г)$ . Как изменится скорость этой реакции, если объем реакционной системы увеличить в два раза?

6. Как изменится скорость газовой реакции  $2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$ , протекающей в закрытом сосуде, если увеличить давление в четыре раза?

7. Во сколько раз изменится скорость реакции:  $2A + B \rightarrow A_2B$ , если концентрацию вещества А увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 4 раза?

8. Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества  $B_2$  в газовой системе  $2A_2 + B_2 = 2A_2B$ , чтобы при уменьшении концентрации вещества  $A_2$  в 4 раза скорость прямой реакции не изменилась?

9. В газовой системе  $CO + Cl_2 = COCl_2$  концентрацию  $CO$  увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора – от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

10. Взаимодействие в газовой фазе протекает в соответствии с уравнением:  $CO + Cl_2 = COCl_2$ . Концентрация окиси углерода составляла 0,3 моль/л, а хлора - 0,2 моль/л. Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить концентрацию хлора до 0,6 моль/л, а окиси углерода до 1,2 моль/л?

11. Найти значение константы скорости реакции:  $A + B \rightarrow AB$ , если при концентрациях веществ А и В, равных, соответственно, 0,03 и 0,02 моль/л, скорость реакции равна  $9 \cdot 10^{-5}$  моль/(л·мин).

12. Реакция идёт по уравнению  $H_2 + I_2 = 2HI$ . Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ составляют:  $[H_2]_0 = 0,04$  моль/л;  $[I_2]_0 = 0,05$  моль/л.

Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда  $[H_2] = 0,03$  моль/л.

13. Реакция между веществами А и В выражается уравнением:  $2A + B = C$ . Начальная концентрация вещества А равна 0,8, а вещества В – 0,6 моль/л. Константа скорости реакции при некоторой температуре равна 1,1.

Найти начальную скорость реакции и скорость реакции через некоторый промежуток времени, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,2 моль.

14. Реакция выражается уравнением:  $A + 2B \rightarrow C$ . Начальные концентрации составляют:  $[A]_0 = 0,03$  моль/л,  $[B]_0 = 0,05$  моль/л. Константа скорости реакции равна 0,4.

Найти начальную скорость реакции и скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшится на 0,01 моль/л.

15. Константа скорости реакции, протекающей в соответствии со схемой:  $2N_2O(g) = 2N_2(g) + O_2(g)$ , равна  $5 \cdot 10^{-4}$ . Начальная концентрация  $N_2O$  составляет 6,0 моль/л.

Вычислите начальную скорость реакции и её скорость, когда разложится 50%  $N_2O$ .

16. Найдите температурный коэффициент скорости некоторой реакции, если константа её скорости при 413К равна  $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а при 458К –  $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

17. Определите температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 45°C реакция замедляется в 25 раз.

18. Константы скорости некоторой реакции при 273 и 298К равны, соответственно, 1,17 и  $6,56 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Найдите температурный коэффициент скорости этой реакции.

19. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 90 раз? Температурный коэффициент равен 2,7.

20. При 20°C константа скорости некоторой реакции равна  $10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ , а при 50°C –  $8 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$ . Чему равен температурный коэффициент скорости реакции и её энергия активации?

21. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 117 до 77°C. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

Рассчитайте энергию активации данной реакции.

22. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 20 до 60°C, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен 2?

Рассчитайте энергию активации данной реакции.

23. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры от 47 до 77°C скорость реакции возрастает в 15,6 раза?

Рассчитайте энергию активации данной реакции.

24. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если повысить температуру от 27 до 57°C?

Рассчитайте энергию активации данной реакции.

25. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении температуры от 290 до 300К скорость её увеличится в 2 раза?

Рассчитайте температурный коэффициент скорости данной реакции.

26. Каково значение энергии активации реакции, скорость которой при 300К в 10 раз больше, чем при 280К?

Рассчитайте температурный коэффициент скорости данной реакции.



27. Энергия активации газовой реакции  $O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$  составляет 10 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры от 27 до 37<sup>0</sup>С? Рассчитайте температурный коэффициент скорости данной реакции.
28. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298К, если её энергию активации уменьшить на 4 кДж/моль?
29. Энергия активации реакции  $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$  равна 186,4 кДж/моль. Рассчитайте константу скорости этой реакции при 700К, если  $K_{456K} = 0,942 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ .
30. Константы скорости реакции первого порядка при 283 и 293К равны, соответственно, 2,5 и 4,23 л·моль<sup>-1</sup>мин<sup>-1</sup>. Рассчитайте энергию активации этой реакции и её температурный коэффициент.
31. Рассчитайте температурный коэффициент скорости и энергию активации химической реакции, если константа скорости её при 273 и 280К равны, соответственно,  $4,04 \cdot 10^{-5}$  и  $7,72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .
32. Найдите температурный коэффициент скорости некоторой реакции и её энергию активации, если константа её скорости при 413К равна  $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , а при 458К –  $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .
33. Определите температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 45<sup>0</sup>С реакция замедляется в 25 раз.
34. Константы скорости некоторой реакции при 273 и 298К равны, соответственно, 1,17 и 6,56 л·моль<sup>-1</sup>мин<sup>-1</sup>. Найдите температурный коэффициент скорости этой реакции и её энергию активации.
35. Почему при изменении давления равновесие в газовой системе:  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  смещается, а в системе:  $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$  не смещается? Ответ мотивируйте на основании расчёта скорости прямой и обратной реакции в этих системах до и после изменения давления. Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.
36. Напишите выражение для константы равновесия в гетерогенной системе:  $CO_2(g) + C(\text{графит}) \rightleftharpoons 2CO(g)$ . Как изменится скорость прямой реакции, если концентрацию  $CO_2$  уменьшить в четыре раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход  $CO$ ?
37. Напишите выражение для константы равновесия в гетерогенной системе:  $C(\text{графит}) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$ . Как следует изменить концентрацию и давление веществ в системе, чтобы сместить равновесие влево?
38. Равновесная газовая смесь состоит из водорода, хлора и хлороводорода. Как изменится состояние равновесия, если увеличить давление в системе три раза?
39. Напишите выражение для константы равновесия в газовой системе:  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ . Как изменится состояние равновесия в системе и скорость прямой реакции, если концентрацию водорода увеличить в три раза?
40. В газовой системе  $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$  равновесные концентрации реагирующих веществ составляли:  
 $[CO] = 0,2 \text{ моль/л}$ ;  $[Cl_2] = 0,3 \text{ моль/л}$ ;  $[COCl_2] = 1,2 \text{ моль/л}$ .  
 Вычислите константу равновесия в системе и исходные концентрации хлора и  $CO$ .
41. В гомогенной системе:  $A + 2B \rightleftharpoons C$ , равновесные концентрации реагирующих газов составляли:  $[A] = 0,06 \text{ моль/л}$ ;  $[B] = 0,12 \text{ моль/л}$ ;  $[C] = 0,216 \text{ моль/л}$ .

Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации веществ А и В.

42. В гомогенной газовой системе  $A + B \rightleftharpoons C + D$  равновесие установилось при концентрациях:  $[B] = 0,05$  и  $[C] = 0,02$  моль/л. Константа равновесия системы равна 0,04.

Вычислите исходные концентрации веществ А и В.

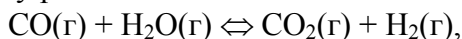
43. В гомогенной системе  $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$  исходные концентрации  $[NO]_0$  и  $[Cl_2]_0$  составляют, соответственно, 0,5 и 0,2 моль/л

Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO.

44. Равновесие в системе  $4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ:  $[H_2O]_p = [Cl_2]_p = 0,14$  моль/л;  $[HCl]_p = 0,20$  моль/л;  $[O_2]_p = 0,32$  моль/л.

Вычислите константу равновесия и исходные концентрации хлороводорода и кислорода.

45. Вычислите константу равновесия в гомогенной системе



если равновесные концентрации реагирующих веществ составляют:  $[CO]_p = 0,004$  моль/л;  $[H_2O]_p = 0,064$  моль/л;  $[CO_2]_p = 0,016$  моль/л;  $[H_2]_p = 0,016$  моль/л.

Чему равны исходные концентрации воды и CO?

46. При некоторой температуре константа равновесия в гомогенной системе:  $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$  равна 1.

Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации составляют:  $[CO]_0 = 0,10$  моль/л;  $[H_2O]_0 = 0,40$  моль/л.

47. При некоторой температуре константа равновесия в гомогенной системе  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака равны, соответственно, 0,2 и 0,08 моль/л.

Вычислите равновесную и исходную концентрации азота.

48. При некоторой температуре равновесие в гомогенной системе  $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ:  $[NO]_p = 0,2$  моль/л;  $[O_2]_p = 0,1$  моль/л;  $[NO_2]_p = 0,1$  моль/л.

Вычислите константу равновесия и исходные концентрации NO и O<sub>2</sub>.

49. Реакция  $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$  протекает в закрытом сосуде при постоянной температуре; исходные вещества взяты в эквивалентных количествах. К моменту наступления равновесия остаётся 50% начального количества CO.

Определить константу равновесия и давление равновесной газовой смеси, если первоначальное давление равнялось 750 мм рт.ст.

50. В закрытом сосуде при некоторой температуре установилось равновесие:  $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ . Константа равновесия равна единице.

Определить, сколько процентов CO<sub>2</sub> подвергнется превращению в CO, если смешать 1 моль CO<sub>2</sub> и 5 молей H<sub>2</sub>?

51. В закрытом сосуде при некоторой температуре установилось равновесие:  $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$ . Константа равновесия равна единице.

Определить в каких объёмных соотношениях были смешаны CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>, если к моменту наступления равновесия в реакцию вступило 90% первоначального количества водорода?

**52.** В системе:  $N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftharpoons 2NH_3(г)$ ;  $\Delta H^0 = -92,4$  кДж, находящейся в состоянии равновесия, концентрации участвующих веществ равны, соответственно:  $[N_2]_p = 3$ ;  $[H_2]_p = 9$  и  $[NH_3]_p = 4$  моль/л.

Определить: а) исходные концентрации водорода и азота;

б) в каком направлении сместится равновесие, если уменьшить объём реакционного сосуда?

**53.** Равновесие в системе:  $H_2(г) + J_2(г) \rightleftharpoons 2HJ(г)$  установилось при следующих концентрациях участвующих в ней веществ:

$[H_2] = 0,25$  моль/л,  $[J_2] = 0,05$  моль/л,  $[HJ] = 0,9$  моль/л.

Определите константу равновесия и начальные концентрации йода и водорода.

**54.** Равновесие в системе:  $N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftharpoons 2NH_3(г)$  установилось при следующих концентрациях участвующих в ней веществ:

$[N_2] = 2$  моль/л,  $[H_2] = 5$  моль/л,  $[NH_3] = 1$  моль/л.

Определите константу равновесия и исходные концентрации водорода и азота.

**55.** При нагревании диоксида азота до некоторой температуры равновесие в газовой реакционной системе:  $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$  установилось при следующих концентрациях:

$[NO_2] = 0,06$  моль/л,  $[NO] = 0,24$  моль/л,  $[O_2] = 0,12$  моль/л.

Найдите константу равновесия при этой температуре и исходную концентрацию диоксида азота.

**56.** Реакция  $CO(г) + Cl_2(г) \rightleftharpoons COCl_2(г)$  протекает в закрытом сосуде при постоянной температуре; исходные вещества взяты в эквивалентных количествах. К моменту наступления равновесия остаётся 25% начального количества CO.

Определите константу равновесия и давление равновесной газовой смеси, если первоначальное давление составляло 100 кПа.

## Литература

1. Коровин Н.В. Общая химия: Учеб. для технических направл. и спец. вузов.- М.: Высшая школа, 1998.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 1998.
3. Химия: Метод. указания для студентов-заочников инженерно-технических специальностей. Ч.1./ Каз. гос. арх.-строит. академия; Казань, 1995.-39 с.

Николай Семёнович Громаков  
Василий Андреевич Бойчук  
Виталий Витальевич Овчинников

## **ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Учебное пособие  
для студентов 1 курса  
дневной, заочной и дистанционной форм обучения

Редактор      Попова В.В.  
Корректор    Рожавина М.А.

Редакционно-издательский отдел  
Казанского государственного архитектурно-строительного университета

Подписано в печать	Формат 60×84/16
Заказ	Тираж 300 экз.      Усл.–печ.л. 4,2
Печать RISO	Бумага тип.№2      Уч.–изд.л.4,5

---

Печатно-множительный отдел КГАСУ  
420043, Казань, Зеленая, 1.