

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«КУРГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физической и прикладной химии

**ХИМИЯ**  
**(ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА, ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И**  
**РАВНОВЕСИЕ)**

Методические указания к самостоятельной подготовке и выполнению лабораторных работ, вопросы и задачи для подготовки к рубежному контролю знаний для студентов направлений 5.03.06, 13.03.02, 15.03.01, 15.03.04, 15.03.01, 20.03.01, 23.03.01, 23.03.03 23.05.03, 27.03.01, 27.03.04 и специальностей 23.05.01, 23.05.02

Курган 2018

Кафедра физической и прикладной химии

Дисциплина: «Химия» (Направления 5.03.06, 13.03.02, 15.03.01, 15.03.04, 15.03.01, 20.03.01, 23.03.01, 23.03.03 23.05.03, 27.03.01, 27.03.04, и специальностей 23.05.01, 23.05.02

Составила: канд. хим. наук, доцент Г.В. Иванцова

Утверждены на заседании кафедры «30» декабря 2016 г.

Рекомендованы методическим советом университета

« 17 » декабря 2015 г.

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

## 1. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

**Общие понятия.** Наука о взаимных превращениях различных видов энергии называется термодинамикой.

При протекании химических реакций изменяется энергетическое состояние системы, в которой идет эта реакция. Состояние системы характеризуется термодинамическими параметрами ( $p$ ,  $T$ ,  $s$  и др.). При изменении параметров меняется и состояние системы. В термодинамике свойства системы рассматриваются при ее равновесном состоянии. Термодинамическое состояние системы называют равновесным в том случае, когда его термодинамические параметры одинаковы во всех точках системы и не изменяются самопроизвольно (без затраты работы) во времени. Термодинамика изучает переходы системы из одного состояния в другое. Но переходы должны осуществляться при термодинамическом равновесии с окружающей средой, т.е. очень медленно, а в идеале – бесконечно медленно. При этом могут изменяться все параметры состояния системы, либо некоторые параметры остаются без изменения. Если процессы перехода системы происходят при постоянстве каких-то параметров системы, то они называются:

- изобарическими ( $p = \text{const}$ );
- изохорическими ( $V = \text{const}$ );
- изотермическими ( $T = \text{const}$ );
- изобарно-изотермическими ( $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) и т.д.

Термодинамика изучает возможность или невозможность самопроизвольного перехода системы из одного состояния в другое и энергетические эффекты этих переходов. Скорость и механизм процессов перехода – это области химической кинетики.

В последние годы получила развитие термодинамика неравновесных процессов, которая изучает и скорости химических реакций. основополагающий вклад в ее развитие внес И. Пригожин (Бельгия).

Термодинамические свойства системы можно выразить с помощью нескольких функций состояния системы, называемых характеристическими функциями: внутренней энергии  $U$ , энтальпии  $H$ , энтропии  $S$ , энергии Гиббса  $G$  и энергии Гельмгольца  $F$ . К особенностям характеристических функций относятся их независимость от способа (пути) достижения данного состояния системы. Их значение определяется состоянием системы, т.е. параметрами системы (давлением, температурой и др.). К особенностям характеристических функций также относится зависимость их величин от количества или массы вещества, поэтому принято относить их к одному моль вещества.

**Внутренняя энергия, теплота, работа.** При проведении химической реакции изменяется внутренняя энергия системы  $U$ . Внутренняя энергия включает в себя все виды энергии системы (энергию движения и взаимодействия молекул, атомов, ядер и других частиц, внутриядерную и другие виды энергии), кроме кинетической энергии движения системы, как целого, и потенциальной энергии ее положения. Как и любая характеристическая функция, внутренняя энергия зависит от состояния системы. Внутреннюю энергию нельзя измерить. Она представляет собой способность системы к совершению работы или передаче теплоты. Однако, можно определить ее изменение  $\Delta U$  при переходе из одного состояния в другое:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где  $U_2$  и  $U_1$  – внутренняя энергия системы в конечном и начальном состояниях. Значение  $\Delta U$  положительно ( $\Delta U > 0$ ), если внутренняя энергия системы возрастает.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью работы и теплоты, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией в форме теплоты  $Q$  и работы  $W$ .

Теплота  $Q$  представляет собой количественную меру хаотического движения частиц данной системы или тела. Энергия более нагретого тела в форме теплоты передается менее нагретому телу. При этом не происходит переноса вещества от одной системы к другой или от одного тела к другому.

Работа  $W$  является количественной мерой направленного движения частиц, мерой энергии, передаваемой от одной системы к другой за счет перемещения вещества от одной системы к другой под действием тех или иных сил, например гравитационных.

Теплота и работа измеряются в джоулях (Дж), килоджоулях (кДж) и мегаджоулях (МДж) и т.д. Положительной ( $W > 0$ ) считается работа, совершаемая системой против действия внешних сил, и теплота ( $Q > 0$ ), проводимая в системе. В отличие от внутренней энергии, работа и теплота зависят от способа проведения процесса, т.е. они являются функциями пути.

Количественное соотношение между изменением внутренней энергии, теплотой и работой устанавливает первый закон термодинамики:

$$Q = \Delta U + W. \quad (1)$$

Выражение это означает, что теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу системы над окружающей средой.

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии. Согласно этому закону, энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую.

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией.

Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называются экзотермическими, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты, - эндотермическими.

Если в системе происходит химическая реакция с выделением или поглощением теплоты, а объем системы остается практически постоянным (изохорный процесс), то  $p\Delta V = 0$ , и все изменения внутренней энергии определяются тепловым эффектом реакции:

$$Q = \Delta U \text{ (при } V = \text{const).} \quad (2)$$

**Энтальпия системы и ее изменение.** Если на систему не действуют никакие другие силы, кроме постоянного давления (изобарные процессы), то при протекании химического процесса единственным видом работы является работа расширения:

$$W = p\Delta V.$$

В этом случае, как вытекает из уравнения (1), тепловой эффект реакции равен:

$$Q = \Delta U + p\Delta V \text{ (при } p = \text{const)} \quad (3)$$

Величину  $U + pV$  в термодинамике обозначают буквой  $H$  и называют *энтальпией* (теплосодержанием), от греческого слова «нагреться». Изменение энтальпии реакции при постоянном давлении есть не что иное, как тепловой эффект реакции при  $p = \text{const}$

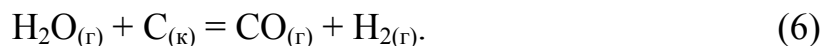
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (4)$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является свойством системы, мерой энергии, накапливаемой веществом. Изменение энтальпии  $\Delta H$  в реакции находят как разность суммы энтальпий продуктов и исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \sum H_{\text{продуктов}} - \sum H_{\text{исх.вещ.}} \quad (5)$$

Абсолютное значение энтальпии не известно, но для решения задач нужно знать изменение энтальпии. Если сумма энтальпий реагирующих веществ больше, чем у продуктов реакции, то при реакции выделится теплота, и наоборот.

Рассмотрим на конкретном примере физический смысл величины  $\Delta H$ . Известно, что реакция паров воды с углем идет с поглощением теплоты в количестве 131,31 кДж/моль:

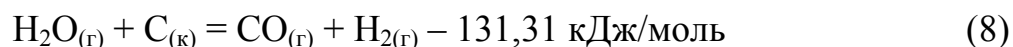


Это означает, что образующиеся продукты имеют большую энтальпию, чем реагенты:

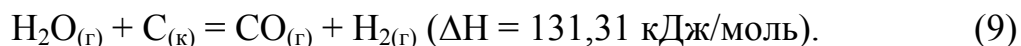
$$\Delta H = (H_{\text{CO}} + H_{\text{H}_2}) - (H_{\text{H}_2\text{O}} + H_{\text{C}}) > 0, \quad (7)$$

следовательно, эндотермическим процессам соответствует положительное изменение энтальпии, а экзотермическим процессам – ее отрицательное значение.

Термохимическое уравнение для реакции паров воды с углем может быть записано двумя способами:



или



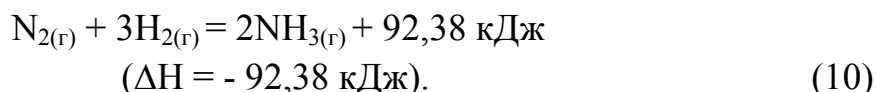
Нужно помнить, что тепловой эффект и изменение энтальпии численно равны, но противоположны по знаку.

### Термохимические законы.

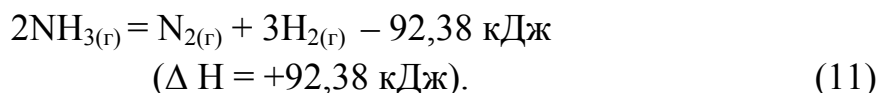
Основные законы термохимии, приведенные ниже, являются частными проявлениями закона сохранения энергии.

#### 1. Закон Лапласа – Лавуазье (1780г.).

Тепловой эффект прямой реакции равен по абсолютному значению и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции:



Синтез двух моль аммиака идет с выделением 92,38 кДж тепла. Реакция экзотермична. Обратная реакция разложения аммиака идет с поглощением 92,38 кДж :



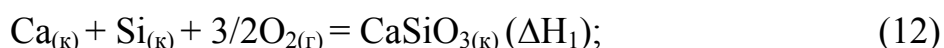
Закон Лапласа – Лавуазье применяют тогда, когда невозможно или неудобно определить на опыте тепловой эффект прямой реакции, но легко определить его для обратной и наоборот.

#### 2 Закон Г.И. Гесса (1840г.).

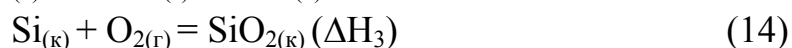
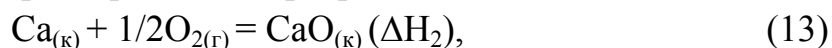
Изменение энтальпии или тепловой эффект химической реакции зависит лишь от природы и физического состояния начальных и конечных продуктов и не зависит от промежуточных стадий реакции: количественно он равен алгебраической сумме тепловых эффектов всех промежуточных стадий процесса.

Например, силикат кальция можно получить двумя путями:

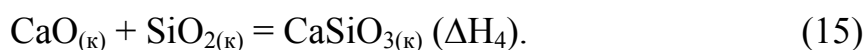
1 из простых веществ, сжигая совместно в кислороде эквимольные количества кальция и кремния:



2 из простых веществ, предварительно превращенных в оксиды:



с последующим взаимодействием по реакции:



В соответствии с законом Гесса получается:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4. \quad (16)$$

Наиболее важным в термодимических расчетах является один из видов тепловых эффектов – теплота образования. *Теплотой образования* называют тепловой эффект реакции образования одного моль сложного химического соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

Например, тепловой эффект реакции (12) есть теплота образования 1 моль силиката кальция, равная 1575 кДж. Обычно теплоты образования (энтальпии образования) относят к стандартному состоянию, т.е. к 25°C (298К) и 1 атм. Они помещены в справочниках и обозначаются символом:  $\Delta_f H^\circ_{298}$ . Ниже, для экономии места, индексы стандартного состояния будут опущены.

***Энтальпии образования простых веществ при стандартных условиях, в наиболее устойчивых при этих условиях состояниях, приняты равными нулю.***

Уравнения, написанные с использованием энтальпий, можно складывать и вычитать. По энтальпиям образования всех веществ, участвующих в реакции, взятым из справочных таблиц, вычисляют изменение энтальпии при прохождении реакции. Для этого в термодимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции ( $\Delta H_{х.р.}$ ) равен сумме теплот образования ( $\Delta_f H$ ) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:

$$\Delta H_{х.р.} = \sum \Delta_f H_{\text{продуктов}} - \sum \Delta_f H_{\text{исх.вещ.}} \quad (17)$$

Знание теплот образования в тепловых эффектах реакций позволяет делать приближенные, но очень важные выводы.

Например, чем больше по абсолютному значению экзотермический эффект образования соединения, тем оно термически устойчивее. Если известно, что энтальпия образования алюминия  $\Delta_f H_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -1669,8$  кДж/моль, а энтальпия образования оксида железа (III)  $\Delta_f H_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -822,1$  кДж/моль, то из этого следует, что оксид алюминия более устойчив, чем оксид железа, и требует для разложения более высоких температур.

При таких сопоставлениях следует обратить внимание на число атомов, входящих в молекулу. В приведенном выше примере их было одинаково.

Другой пример:

энтальпия образования оксида магния  $\Delta_f H_{\text{MgO}} = -601,83$  кДж/моль, а оксида вольфрама (VI)  $\Delta_f H_{\text{WO}_3} = -840,31$  кДж/моль. Тем не менее оксид магния прочнее, чем оксид вольфрама. В этом случае (разное число атомов в молекуле) для сравнения энтальпию образования соединения следует пересчитать на один

атом, входящий в молекулу. Так, для оксида магния тепловой эффект образования на один атом равен  $-601,83/2$ , т.е.,  $91$  кДж/моль; а для оксида вольфрама –  $840,31/4$ , т.е.  $-210,07$  кДж/моль. Как правило, вещества, полученные в эндотермических или слабо экзотермических реакциях, являются химически малоустойчивыми и обладают более высокой реакционной способностью, чем вещества, полученные при сильно экзотермическом процессе.

**Теплота сгорания топлива.** Тепловой эффект реакции окисления кислородом элементов, входящих в состав вещества, до образования высших оксидов называется теплотой сгорания этого вещества  $\Delta H^\circ_{\text{сг}}$ . Расчет теплоты сгорания, как и любого теплового эффекта проводится с использованием закона Гесса.

Например, теплоту сгорания этанола при  $298$  К:

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$  можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta H^\circ_{\text{сг}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 2\Delta_f H^\circ_{\text{CO}_2} + 3\Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} - 2\Delta_f H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}.$$

Подставляя данные  $\Delta_f H^\circ$  из табл. 2, [7] получаем стандартную теплоту сгорания этанола:

$$\Delta H^\circ_{\text{сг}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = (2(-393,5) + 3(-241,8) - (-277,7)) = -1234,7 \text{ кДж/моль}.$$

В технических расчетах используют удельную теплоту сгорания  $Q_T$ , которая равна количеству теплоты, выделяющейся при сгорании  $1$  кг жидкого или твердого вещества и

$1 \text{ м}^3$  газообразного вещества до образования высших оксидов

$$Q_T = -\Delta H^\circ_{\text{сг}}/M$$

или

$$Q_T = -\Delta H^\circ_{\text{сг}}/22,4,$$

где  $M$  – масса  $1$  моль вещества;  $22,4$  л – объем  $1$  моль газа.

Если расчет теплоты сгорания  $\Delta H^\circ_{\text{сг}}$  ведется применительно к реакции с образованием жидкой воды, то удельная теплота сгорания называется высшей, а для реакции с образованием газообразной воды – низшей. По умолчанию обычно имеют в виду высшую теплоту сгорания.

**Калориметрия.** Во многих случаях расчет теплового эффекта химической реакции невозможен, поэтому его определяют экспериментально в специальных приборах, называемых калориметрами. Экспериментальное определение тепловых эффектов называют калориметрией. Калориметр представляет собой теплоизолированный сосуд, в котором может проводиться та или иная реакция. Выделяемая в результате реакции теплота передается либо воде, либо самой реакционной смеси, вызывая повышение температуры. Количество теплоты, получаемое в ходе реакции, вычисляют по уравнению:

$$q = (C_C + (mC^-_B))\Delta T, \quad (18)$$

где  $C_C$  – теплоемкость сосуда калориметра ( $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}$ );  $C^-_B$  – удельная теплоемкость реагирующей смеси или воды ( $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{кг}^{-1}$ );  $m$  – масса реагирующей



смеси или воды. Удельной теплоемкостью называют количество теплоты, необходимое для повышения температуры 1 кг вещества на 1 К. Например:  $C_{H_2O}^- = 4184 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1}$ .

**Калорийность пищи.** В организме пища перерабатывается с образованием глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ , жира и других веществ, при окислении которых выделяется теплота. Например, при окислении 1 моль глюкозы:

$C_6H_{12}O_{6(г)} + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O_{(ж)}$  выделяется 2816 кДж теплоты. Удельная теплота сгорания пищи получила название калорийность. Ее можно определить в калориметре (таблица 1). Основная часть энергии пищи расходуется на мускульную деятельность, обмен веществ в организме и для поддержания температуры тела. В среднем при покое расход энергии в сутки составляет у мужчин 6000-7000 кДж, у женщин несколько ниже, при выполнении работы средней интенсивности – у мужчин 9000-13000 кДж, у женщин 6700-9000 кДж, при занятии физическим трудом расход энергии выше. Средний расход энергии человека составляет (кДж/мин): 6– при сидении, 10– при стоянии, 16 – при ходьбе и 40 – при беге. Если поступление энергии с пищей превышает ее запас, то энергия запасается в виде жира.

Рассчитаем для примера количество сахара, которое имеет калорийность, достаточную, чтобы бегуну пробежать 5 км при скорости 15 км/ч. При такой скорости бегуну требуется 20 мин для пробега 5 км или расход энергии 800 кДж. Для получения 800 кДж расходуется 51,4 г сахара.

Таблица 1– Калорийность некоторых видов пищи и ее составных частей

Пища, ее составные части, напитки	Калорийность	
	кДж/г	ккал/г
Зеленый горошек	1,5	0,36
Пиво	1,3 – 18	0,31 – 0,43
Апельсины	1,5	0,35
Яблоки	2 – 2,5	0,48 – 0,6
Молоко	3	0,72
Картофель	3,7	0,88
Яйца	6,0 – 6,1	1,43 – 1,46
Белый хлеб	10 – 12	2,39 – 2,87
Мясо говяжье (сырое)	11,1	2,63
Рис	15,4	3,68
Сахар	16,8	4,0
Сыр (Чеддер)	17 – 20	4,0 – 4,78
Орехи	23 – 24	5,5 – 5,74
Масло сливочное	30,4	7,26
Углеводы	16 – 17	3,8 – 4,0
Белки	17	4,0
Жиры	38	9

**Энтальпия фазовых и полиморфных превращений.** При протекании химических реакций зачастую происходят фазовые и полиморфные превращения, сопровождающиеся энергетическими эффектами.

Процессы перехода твердого тела в жидкость (плавление) и газ (сублимация), жидкости в газ (парообразование), кристаллического состояния в аморфное, менее устойчивой модификации в более устойчивую – являются эндотермическими (таблица 2). Обратные процессы – кристаллизации, конденсации, перехода аморфного состояния в кристаллическое, протекают экзотермически.

*Таблица 2 – Энергетические эффекты некоторых фазовых и полиморфных превращений.*

Превращение	Температура, К	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль
H <sub>2</sub> O(к) плавление - H <sub>2</sub> O(ж)	273	6,00
H <sub>2</sub> O(к) сублимация - H <sub>2</sub> O(г)	298	50,03
H <sub>2</sub> O(ж) парообразование - H <sub>2</sub> O(г)	373	40,90
H <sub>2</sub> O(ж) парообразование - H <sub>2</sub> O(г)	298	44,00
Sb (аморфная) – Sb (кристаллическая)	298	-10,62
Sn (серое) – Sn (белое)	298	- 2,10
C (графит) – C (алмаз)	298	1,80
S (моноклинная) – S (ромбическая)	298	-0,38

Тепловые эффекты фазовых и полиморфных превращений обычно существенно меньше тепловых эффектов химических реакций.

## 2.ЭНТРОПИЯ И ЕЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ.

Многие процессы протекают без подвода энергии от внешнего источника. Такие процессы называются самопроизвольными. Примерами самопроизвольных процессов могут служить падение камня с высоты, течение воды под уклон, переход теплоты в помещении от более нагретого тела к менее нагретому. Многие химические реакции также протекают самопроизвольно, например, образование ржавчины на металлах, реакция натрия с водой, растворение соли в воде и т.д. Для того, чтобы понимать химические процессы и управлять ими, необходимо знать ответ на вопрос: каковы движущие силы и критерии самопроизвольных химических процессов.

Одной из движущих сил химической реакции является рассмотренное нами ранее уменьшение энтальпии системы, т.е. экзотермический тепловой эффект реакции. Как показывает опыт, большинство экзотермических реакций

( $\Delta H < 0$ ) протекают самопроизвольно. Однако условие  $\Delta H < 0$  не может быть критерием самопроизвольного течения химических реакций, так как существуют самопроизвольные эндотермические химические реакции, у которых  $\Delta H > 0$ , например, растворение некоторых солей ( $KCl$ ,  $NH_4NO_3$ ) в воде. Следовательно, кроме уменьшения энтальпии системы (энтальпийного фактора) имеется другая движущая сила самопроизвольного химического процесса. Такой силой является стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотичному движению, а системы – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. Например, если два сосуда с индивидуальными жидкостями соединить друг с другом, (например, через отверстие), то через некоторое время произойдет смешение жидкостей (рис. 1), система из более упорядоченного состояния (индивидуальная жидкость) перейдет в менее упорядоченное (смесь жидкостей).



*Рисунок 1 – Переход системы из более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.*

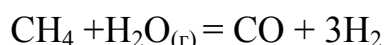
**Энтропия химической реакции.** Мерой неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, получившая название энтропии.

Состояние системы можно характеризовать микросостояниями составляющих ее частиц, т.е. их мгновенными координатами и скоростями различных видов движения в различных направлениях. Число микросостояний системы называется термодинамической вероятностью системы  $W$ . Так как число частиц в системе огромно (например, 1 моль содержит  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц), то термодинамическая вероятность системы выражается огромными числами. Поэтому пользуются логарифмом термодинамической вероятности  $\ln W$ . Величина, равная  $R \ln W = S$ , называется энтропией системы, отнесенной к одному моль вещества. Как и молярная постоянная  $R$ , энтропия имеет единицу измерения Дж/(моль·К). Энтропия вещества в стандартном состоянии называется стандартной энтропией  $S^\circ$ . В справочниках обычно приводится стандартная энтропия  $S^\circ_{298}$  при 298,15 К. В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение, но и абсолютное значение энтропии. Это вытекает из высказанного в 1911г. М. Планком постулата, согласно которому «при абсолютном нуле энтропия идеального кристалла равна нулю». Этот постулат получил название третьего закона термодинамики. По мере повышения температуры растет скорость различных видов движений частиц, т.е. число их

микросостояний и соответственно термодинамическая вероятность и энтропия вещества. При переходе вещества из твердого состояния в жидкое значительно увеличивается неупорядоченность и соответственно энтропия вещества ( $\Delta S_{пл}$ ). Особенно резко растет неупорядоченность и соответственно энтропия вещества при его переходе из жидкого в газообразное состояние ( $\Delta S_{кип}$ ). Энтропия увеличивается при превращении вещества из кристаллического в аморфное состояние. Энтропия простых веществ является периодической функцией порядкового номера элемента. Увеличение числа атомов в молекуле и усложнение молекулы приводит к увеличению энтропии. Например,  $S^{\circ}_{298}(O) = 161$ ;  $S^{\circ}_{298}(O_2) = 205$ ;  $S^{\circ}_{298}(O_3) = 238,8$  Дж/(моль·К). Следует обратить внимание на то, что известны абсолютные значения энтропии веществ, в то время как абсолютные значения внутренней энергии и энтальпии неизвестны. Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции ( $\Delta S$ ) (энтропия реакции) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S^{\circ}_{х.р.} = \sum S^{\circ}_{\text{продуктов}} - \sum S^{\circ}_{\text{исх.вещ.}} \quad (19).$$

Например, энтропия реакции



при стандартных состояниях реагентов и продуктов процесса и 298 К равна:

$$\Delta S^{\circ}_{298} = S^{\circ}_{(CO),298} + 3 S^{\circ}_{(H_2),298} - S^{\circ}_{(CH_4),298} - S^{\circ}_{(H_2O(г)),298} = 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,7 = 214,39 \text{ Дж/К}.$$

Как видно, энтропия системы в результате реакции возросла (энтропия реакции положительна)  $\Delta S > 0$ . Так как энтропия вещества в газообразном состоянии существенно выше, чем в жидком и твердом состояниях, то энтропия реакции положительна, если в результате процесса возрастает число молей газообразных веществ, как в только что рассмотренном примере. Вследствие высоких значений энтропий газов, последние называют «носителями энтропий».

Итак, энтропия характеризует число микросостояний, является мерой беспорядка в системе. Ее увеличение говорит о переходе системы из более упорядоченного состояния к менее упорядоченному в результате тех или иных, в том числе химических, процессов. В справочниках приводятся значения стандартной энтропии веществ при 298К, на основании которых можно рассчитать стандартные энтропии тех или иных реакций. В изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии:  $\Delta S > 0$  (второй закон термодинамики для изолированных систем). Системы, в которых протекают химические реакции, не бывают изолированными, так как они сопровождаются изменением внутренней энергии системы (тепловым эффектом реакции), т.е. система обменивается энергией с

окружающей средой. Химические реакции могут протекать самопроизвольно и без возрастания энтропии, но при этом увеличивается энтропия окружающей среды. Например, химические реакции в организме любого существа сопровождаются уменьшением энтропии (происходит упорядочение системы). Однако организм получает энергию из окружающей среды (пища, воздух). Получение пищевых продуктов сопровождается возрастанием энтропии окружающей среды, т.е. жизнь каждого существа связана с возрастанием энтропии.

### 3 ЭНЕРГИЯ ГИББСА И НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Энтальпийный и энтропийный факторы изобарно-изотермических процессов.** В химических процессах проявляются две тенденции: а) стремление к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, сопровождающееся понижением энергии системы; б) стремление к разъединению частиц, к беспорядку, характеризуемое возрастанием энтропии.

Первая тенденция в изобарно-изотермических условиях характеризуется энтальпийным фактором процесса и количественно выражается через  $\Delta H$  (кДж/моль). Вторая тенденция характеризуется энтропийным фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтальпию процесса, т.е.  $T\Delta S$  (кДж/моль). Таким образом, движущей силой химических процессов, протекающих при постоянном давлении и температуре, является изобарно-изотермический потенциал, или энергия Гиббса. Изменение энергии Гиббса равно:

$$\Delta G_{x,p} = \Delta H_{x,p} - T\Delta S_{x,p}. \quad (20)$$

Это уравнение Гиббса. Также изменение энергии Гиббса, как и всякой функции состояния, можно подсчитать по формуле:

$$\Delta G_{x,p} = \sum \Delta fG_{\text{продуктов}} - \sum \Delta fG_{\text{исх.вещ.}}, \quad (21)$$

Где  $\Delta G_{x,p}$  – мера работоспособности системы, показывающая, какая часть теплоты может быть в условиях постоянства давления и температуры превращена в работу.

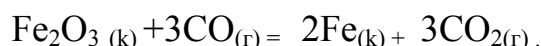
Условием принципиальной осуществимости процесса, т.е. условием возможности самопроизвольного (без затраты работы) протекания реакции в прямом направлении, является неравенство  $\Delta G_{x,p} < 0$ . Если реакция осуществима в прямом направлении, то в обратном направлении при данных  $p$  и  $T$  она протекать не может, так как для нее  $\Delta G_{x,p} > 0$  – это условие принципиальной невозможности процесса.

Если в системе наступило равновесие, т.е. реакция идет и в прямом, и в обратном направлении, то  $\Delta G_{x,p} = 0$ , следовательно,  $\Delta H_{x,p} = T\Delta S_{x,p}$ . Отсюда можно определить температуру, при которой установится равновесие.

Критерием направленности процесса является убыль энергии Гиббса. Чем  $\Delta G_{x,p} < 0$ , тем дальше система от состояния химического равновесия и тем более она реакционноспособна.

#### 4 ПРИМЕРЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

**Пример 1.** Определить тепловой эффект реакции ( $\Delta H_{x,p}$ ):



Энтальпии (теплоты) образования взять из справочных таблиц [6]. Определить изменение энтропии этой реакции. Может ли данная реакция протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

Решение. 1) Находим в таблице [7, таблице 2] стандартные энтальпии образования веществ ( $\Delta fH^0_{298}$ ), стандартные энергии Гиббса ( $\Delta fG^0_{298}$ ), стандартные абсолютные энтропии ( $S^0_{298}$ ) вышеуказанных веществ.

Используя следствие из закона Гесса (уравнение 17), получим:

$$\Delta H^0_{x,p} = \sum \Delta fH^0_{\text{продуктов}} - \sum \Delta fH^0_{\text{исх.вещ.}}$$

$$\Delta H_{x,p} = 2 \Delta fH_{\text{Fe}} + 3\Delta fH_{\text{CO}_2} - 3\Delta fH_{\text{CO}} - \Delta fH_{\text{Fe}_2\text{O}_3} =$$

$$2 \cdot 0,00 + 3(-393,51) - 3(-110,52) - (-822,10) = -26,87 \text{ кДж.}$$

*Таблица 3 – Термодинамические данные реагирующих веществ и продуктов реакции*

Вещество	Состояние	$\Delta fH^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta fG^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/моль К
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	к	-822,10	-740,99	89,96
CO	г	-110,52	-137,27	197,91
Fe	к	0,00	0,00	27,15
CO <sub>2</sub>	г	-393,51	-394,38	213,65

Обратите внимание на размерность  $\Delta H^0_{x,p} = \text{кДж}$ , хотя  $\Delta fH^0_{298}$ , кДж/моль. При умножении  $\Delta fH^0_{298}$ , кДж/моль на число моль, (равное коэффициенту в уравнении реакции) происходит сокращение размерности моль.

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

2) Так как энтропия – мера неупорядоченности системы, то оценить изменение энтропии можно исходя из уравнения реакции (по изменению объема). Если в результате реакции объем возрастает, то это приводит к возрастанию энтропии. Объем одного моль жидкого, а тем более твердого вещества пренебрежимо мал по сравнению с объемом 1 моль газообразного вещества. В данной реакции число моль газообразных веществ не меняется, следовательно, измене-

ние энтропии должно быть не значительное. Рассчитаем изменение энтропии по формуле (19).

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = \sum S_{\text{продуктов}}^0 - \sum S_{\text{исх.вещ.}}^0 =$$

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = 2S_{\text{Fe}}^0 + 3S_{\text{CO}_2}^0 - 3S_{\text{CO}}^0 - S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = 2 \cdot 27,15 + 3 \cdot 213,65 - 3 \cdot 197,91 - 89,96 = 11,56 \text{ Дж/К.}$$

Обратите внимание на размерность  $\Delta S_{\text{х.р.}}^0$

3) Может ли данная реакция протекать самопроизвольно при стандартных условиях? Для ответа на этот вопрос надо рассчитать  $\Delta G_{\text{х.р.}}$  по уравнению Гиббса (20):

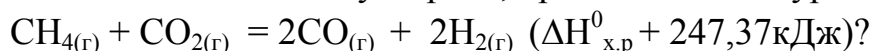
$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H_{\text{х.р.}}^0 - T\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = -26,87 - 298 \cdot 11,56 \cdot 10^{-3} = -30,31 \text{ кДж}$$
 или по уравнению (21):

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \sum \Delta_f G_{\text{продуктов}}^0 - \sum \Delta_f G_{\text{исх.вещ.}}^0 = 2\Delta_f G_{\text{Fe}}^0 + 3\Delta_f G_{\text{CO}_2}^0 - 3\Delta_f G_{\text{CO}}^0 - \Delta_f G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = 2 \cdot 0,00 + 3(-394,38) - 3(-137,27) - (-740,99) = 30,34 \text{ кДж.}$$

Обратите внимание на размерность  $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \text{кДж}$ , хотя  $\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/моль. При умножении  $\Delta_f G_{298}^0$ , кДж/моль на число моль, (равное коэффициенту в уравнении реакции) происходит сокращение размерности моль.

Так как  $\Delta G^0 < 0$ , то прямая реакция при стандартных условиях протекает самопроизвольно.

**Пример 2.** При какой температуре начнется эндотермическая реакция взаимодействия метана с диоксидом углерода, протекающая по уравнению:



Решение. Температурой начала обратимой реакции является равновесная температура, при которой  $\Delta G_{\text{х.р.}} = 0$ , тогда  $\Delta H_{\text{х.р.}} = T\Delta S_{\text{х.р.}}$ , т.е.  $T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$ .

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = \sum S_{\text{продуктов}}^0 - \sum S_{\text{исх.вещ.}}^0 =$$

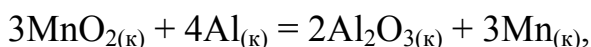
$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = 2 S_{\text{CO}}^0 + 2 S_{\text{H}_2}^0 - S_{\text{CH}_4}^0 - S_{\text{CO}_2}^0 = 2 \cdot 197,91 + 2 \cdot 130,59 - 186,19 - 213,65 = 257,16 \text{ Дж/К}$$

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{247,37 \text{ кДж}}{0,25716 \text{ кДж/К}} = 961, \text{ К}$$

Обратите внимание на размерность  $\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \text{кДж}$ , а  $\Delta S_{\text{х.р.}}^0$  Дж/К, поэтому  $\Delta S_{\text{х.р.}}^0$  надо перевести в кДж/К.

## 5. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1 Определите изменение энтальпии (в кДж) в реакции



если стандартные энтальпии образования  $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})}$  и  $\text{MnO}_{2(\text{к})}$  равны соответственно  $(-1669,80)$  и  $(-521,5)$  кДж/моль.

Варианты ответа (кДж):

1)  $-1148,3$ ; 2)  $1148,3$ ; 3)  $1775,1$ ; 4)  $-1775,1$ ; 5)  $4904,1$ .

2 Является ли данная реакция эндотермической?

2 Рассчитайте изменение энтропии в вышеуказанном процессе (в Дж/К), если стандартные энтропии веществ известны:  $S^{\circ}_{\text{MnO}_2(\text{к})} = 53,1$ ;  $S^{\circ}_{\text{Mn}(\text{к})} = 32,0$ ;  $S^{\circ}_{\text{Al}(\text{к})} = 28,32$ ;  $S^{\circ}_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})} = 50,99$  Дж/моль·К.

Варианты ответа (Дж/К):

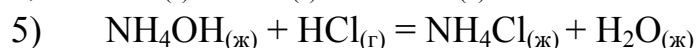
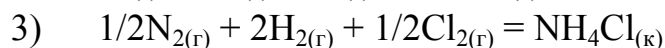
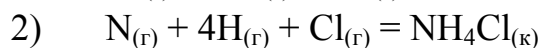
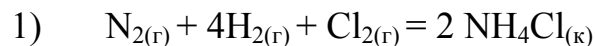
1) 1,57; 2) -74,6; 3) -1,57; 4) 74,6; 5) 470,56.

4. Рассчитайте  $\Delta G^{\circ}_{298}$  (в кДж) по уравнению Гиббса для этого же процесса. Возможен ли процесс при стандартных условиях?

Варианты ответа (кДж):

1) -1752,87; нет; 2) 1288,5; нет; 3) 1752,87; нет; 4) -1288,5; да; 5) -1752,87; да.

5. Для какой из приведенных ниже реакций изменение энтальпии соответствует стандартной энтальпии образования  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})$



## 6. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА.

### Опыт 1. Определение теплового эффекта процесса растворения безводной соли

Опыт проводится в упрощенном калориметре (рисунок 2). Он состоит из калориметрического стакана (1), вставленного в другой, наружный фарфоровый стакан (2). Для предотвращения потерь теплоты внутренний и внешний стаканы не должны соприкасаться. Для этого между ними помещают пробковые или пенопластовые прокладки. Для измерения температуры в калориметрический стакан вставляют термометр (3) и для перемешивания раствора вставляют мешалку (4). Для заливки раствора в калориметрический стакан используют воронку (5). Для измерения температуры в наружный стакан вставляют термометр (6).

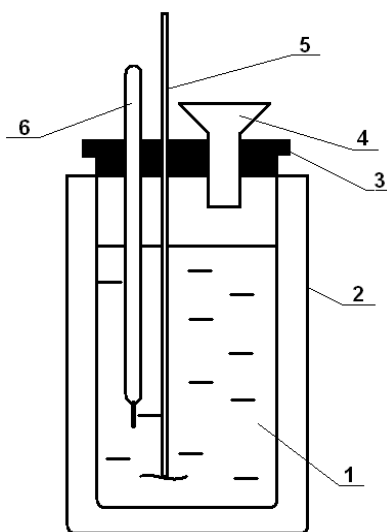


Рисунок 2 Калориметрическая установка.



Калориметрический стакан имеет деревянную крышку (3) с тремя отверстиями, в которые вставлены воронка (4) для внесения веществ, мешалка (5) и термометр (6). Вычисление теплоты  $Q$ , выделяющейся или поглощающейся в калориметрическом сосуде, производят по формуле:

$$Q = (m_{\text{ж}}C_{\text{ж}} + m_{\text{ст}}C_{\text{ст}})\Delta t; \Delta t = t_{\text{max}} - t_{\text{нач.}}$$

где  $t_{\text{нач}}$  и  $t_{\text{max}}$  – начальная и максимальная температуры в калориметрическом сосуде;  $m_{\text{ст}}$  и  $m_{\text{ж}}$  – масса калориметрического сосуда и находящейся в нем жидкости;  $C_{\text{ст}}$  и  $C_{\text{ж}}$  – удельные теплоемкости стекла и жидкости;

В предварительно взвешенный калориметрический сосуд (1) (масса его написана лаборантом на внешнем сосуде) налейте 50 мл дистиллированной воды, отмеренной мензуркой. Опустите в воду, не касаясь дна сосуда, термометр и мешалку, закрепив их в крышке (3) стакана и точно измерьте температуру воды.

Получите у лаборанта навеску безводного карбоната натрия (2,4г.). Быстро и аккуратно высыпьте соль в калориметрический сосуд (1) через воронку (4). Осторожно перемешивая раствор мешалкой (5), следите за изменением температуры. Записывайте показания термометра через каждую минуту в течение 5 – 10 мин по такой форме:

Время от начала опыта, мин.	0	1	2	3	4	5	6	7
Температура, °С								

Постройте график «температура - время», отложив по оси абсцисс время в минутах, по оси ординат – температуру в градусах Цельсия. Определите по графику наивысшую температуру раствора и вычислите разность температур:  $\Delta t = (t_{\text{max}} - t_{\text{нач.}})$ .

Определите количество теплоты  $Q$ , выделившейся при растворении навески безводной соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в пересчете на один моль соли:

$$Q = \frac{[(m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{соли}}) \cdot C + m_{\text{ст}} \cdot C_{\text{ст}}] \cdot \Delta t \cdot M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{соли}} \cdot 1000}$$

Где,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  – масса воды;  $m_{\text{соли}}$  – масса соли,  $m_{\text{ст}}$  – масса внутреннего стакана,

$C$  – удельная теплоемкость раствора, принять равной теплоемкости воды, т.е. 4,184 Дж/г·град,

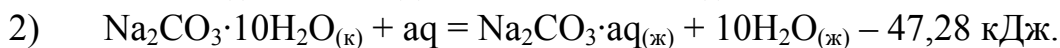
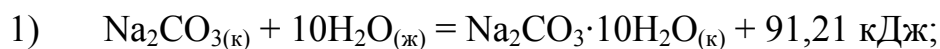
$C_{\text{ст}}$  – удельная теплоемкость стекла, 0,753 Дж/г·град,

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  – молярная масса соли.

Сравните значение найденного опытным путем теплового эффекта растворения безводной соли ( $Q$ )  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{к}) + \text{aq} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{aq} + Q^{\text{теор}}$  с теоретически рас-

считанным по закону Гесса, учитывая, что при растворении безводной соли происходят процессы гидратации и растворения полученного кристаллогидрата.

Эти процессы могут быть выражены следующими термохимическими уравнениями:



Рассчитайте относительную погрешность опыта в процентах.

### **Опыт 2. Образование и термическое разложение хлорида аммония.**

В пробирку с газоотводной трубкой внесите на кончике шпателя сухой соли  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Пробирку осторожно нагрейте. Наблюдайте исчезновение соли на дне пробирки и появление белого осадка на холодных стенках пробирки и газоотводной трубки.

Вычислите  $\Delta H^\circ_{298}$ ,  $\Delta S^\circ_{298}$ ,  $\Delta G^\circ_{298}$  для происходящей реакции. На основании полученных величин дайте объяснение влиянию температуры на направление протекания процесса.

## **ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Целью настоящих методических указаний является оказание помощи студентам 1 курса машиностроительных специальностей при самостоятельном изучении раздела “Химическая кинетика” в курсе химии. Самостоятельная работа студентов в системе учебного процесса в высшей школе является средством обучения и способом учебно-научного познания. Она является наиболее эффективной, если найдена удобная форма самоконтроля за пониманием и усвоением изучаемого материала. Поэтому студентам предлагается в первую очередь изучить рекомендованную литературу, усвоить цели и задачи предстоящих (практической и учебной) экспериментальной работ. Для облегчения усвоения изучаемого материала и заострения внимания на отдельных трудных и важных проблемах в методических указаниях приводится список контрольных вопросов и кратких ответов на них.

Для успешного и своевременного выполнения лабораторной работы студентам предлагается заранее:

- Прочитать и понять цель и задание по выполнению работы и записать в лабораторный журнал;
- изучить описание экспериментальной части работы;
- выписать необходимые уравнения реакций и формулы для расчета;
- оформить таблицы и графики;

- при выполнении работы записать наблюдения за ходом эксперимента, занести данные в таблицы, произвести расчет порядка реакции и энергии активации химического процесса, начертить графики, сделать выводы по данной работе.

- 

## ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Влияние концентрации на скорость химической реакции. Определение порядка реакции

### К о н т р о л ь н ы е   в о п р о с ы

1 Какие химические реакции называются гомогенными, какие гетерогенными?

2 Как называется раздел химии, изучающий скорости химических реакций?

3 Что понимают под термином «скорость химических реакций?»

4 В каких единицах выражается скорость химических реакций?

5 Какие факторы влияют на скорость химических реакций?

6 Как формулируется основной постулат химической кинетики? (Закон действующих масс).

7 Каков физический смысл константы скорости реакции?

8 Что называют порядком реакции по веществу и общим (полным) кинетическим порядком реакции?

9 Может ли порядок реакции быть нулевым, дробным, отрицательным? О чем это свидетельствует?

10 Поясните термин молекулярность реакции. В чем различие понятий “молекулярность” и порядок химической реакции?

11 Какие экспериментальные данные необходимы для определения порядка реакции? В чем заключается метод “избытка Оствальда”?

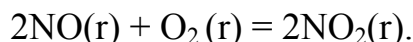
12 Можно ли на основании измерения порядка реакции судить о ее сложности?

### К р а т к и е   о т в е т ы

1 Раздел химии, изучающий скорость химических реакций, факторы, определяющие скорость и механизм химических реакций, называется химической кинетикой.

2 В химической кинетике различают два типа реакций - гомогенные и гетерогенные. Гомогенными называются реакции, при которых исходные вещества и продукты взаимодействия находятся в одной и той же фазе, например, в газовой или в растворе; при этом атомы и молекулы реагирующих веществ вза-

имодействуют по всему объему. При гетерогенном процессе участвующие в реакции вещества, включая и катализатор, находятся в разных фазах, и реакция протекает на границе раздела фаз. Пример гомогенной реакции:



Уравнение реакции для гетерогенного процесса:



В о п р о с   д л я   с а м о к о н т р о л я

При пропускании углекислого газа через известковый раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образуется карбонат кальция. К какому типу относится эта реакция?

3 Скорость гомогенного процесса, идущего в постоянном объеме, определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Средняя скорость процесса будет выражаться уравнением

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}, \quad (22)$$

где,  $c$  – концентрация;

$\tau$  – время.

Знак «минус» показывает, что скорость рассчитывается по убыли исходного вещества. Чем меньше промежуток времени, тем ближе средняя скорость к истинной скорости реакции в данный момент времени.

ПОДУМАЙТЕ :

Можно ли для реакции  $A \rightarrow B$  выражение истинной скорости записать в виде первой производной от ( $c$ ) по времени ( $\tau$ )

$$v = - \frac{dC}{d\tau} \quad (23)$$

4 Из определения скорости реакции следует, что она имеет размерность [концентрация], [время<sup>-1</sup>]. В химической кинетике скорость чаще выражают в моль л<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>, кмоль м<sup>-3</sup> · час<sup>-1</sup> или молек см<sup>-3</sup> · с<sup>-1</sup>.

5 Скорость гомогенного химического процесса зависит от концентрации реагирующих веществ, температуры, а также от наличия и активности катализатора.

6 Закон действующих масс. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается законом действующих масс, открытым опытным путем в 1867 году Гульбергом и Вааге. Этот закон еще называют основным постулатом химической кинетики. Он может быть сформулирован так: скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна концентрации реагирующих веществ, возведенных в степень, равную коэффициентам в уравнении реакции. Итак, для гомогенной реакции  $nA + mB = pC + gD$

можно записать:

$$v = K \cdot C_A^n \cdot C_B^m \quad (24)$$

или

$$v = K \cdot [A]^n \cdot [B]^m, \quad (25)$$

где,  $K$  – константа скорости реакции, численно равная скорости при концентрации реагирующих веществ, равных единице, зависит от природы вещества и температуры, но не зависит от концентрации;

$C_A, C_B$  – концентрация веществ  $A$  и  $B$ ;

$[A], [B]$  – молярные концентрации по веществу  $A$  и  $B$  соответственно.

7 Сумма  $(n+m)$  соответствует общему порядку реакции. Следует подчеркнуть, что  $n$  и  $m$  определяются только экспериментальным способом, так как для подавляющего числа реакций порядки реакций по веществу не равнозначны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

8 Порядок реакции - величина формальная. Он может быть положительным, отрицательным, дробным, нулевым - это свидетельствует о многоступенчатом характере протекающей реакции.

9 По тому, как фактически идет процесс, т.е. сколько молекул участвует в элементарном акте реакции, различают истинный порядок реакции: мономолекулярный, бимолекулярный, тримолекулярный. Молекулярность более высокого класса не встречается, так как одновременно столкновение четырех частиц почти невероятно. В некоторых простых случаях формальный и истинный порядок совпадают, и тогда  $n$  и  $m$  равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции. Так для реакции



закон действующих масс можно записать:

$$v = K \cdot [HJ]^2.$$

10 Для экспериментального определения порядка реакции необходимо иметь данные об изменении концентрации реагирующих веществ с течением времени при постоянной температуре.

11 Порядок реакции определяется несколькими аналитическими и графическими методами. Рассмотрим один из них: метод избытка Оствальда. Этот метод используется при определении порядка реакции по веществу, для чего изменяется концентрация только этого вещества, в то время как концентрация других остается практически постоянной. Поэтому вместо выражения

$$v = K \cdot C_A^n \cdot C_B^m$$

можно записать:

$$v = K \cdot C_A^n, \quad (26)$$

Логарифмируя это выражение, получим:

$$\ln v = \ln K + n \ln C_A$$

или

$$\lg v = \lg K + n \lg C_A^n \quad . \quad (27)$$

уравнение прямой в координатах  $\ln v - \ln c$  или  $\lg v - \lg c$ , а тангенс угла наклона этой прямой равен  $n$ , т.е. порядку реакции по веществу А. Для экспериментального определения достаточно иметь зависимость между концентрацией вещества А и временем протекания реакции ( $\tau$ ); выразить скорость процесса в относительных единицах, как  $1/\tau$  или  $10^3/\tau$  и построить график, откладывая по оси ординат значения  $\lg 10^3/\tau$ , по оси абсцисс—  $\lg C$ .

12 Наличие дробного порядка реакции указывает на сложность (многостадийность) процесса, одним из вариантов которого являются цепные реакции.

## 2 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### К о н т р о л ь н ы е в о п р о с ы

1 Как влияет температура на скорость химических реакций? Изменение каких величин надо рассматривать при этом?

2 Как формулируется правило Вант-Гоффа о температурной зависимости скорости реакции? Что представляет собой температурный коэффициент скорости реакции? Каково его значение при комнатной температуре для многих реакций?

3 Каким уравнением описывается зависимость константы скорости от температуры? Каков физический смысл энергии активации?

4 Как можно определить экспериментально величину энергии активации?

5 Какие значения принимает энергия активации химических процессов?

### К р а т к и е о т в е т ы

1 Для большинства химических реакций скорость увеличивается с ростом температуры.

Исследование выражения  $W=K \cdot C^n$  показывает, что в принципе изменение скорости с температурой может быть сопряжено с изменением трех величин: константы, концентрации и порядка реакции. Изменение концентрации и порядка реакции (особенно для реакций в жидкой фазе)—довольно редкое явление. Следовательно, в химической кинетике изменение скорости реакции в первую очередь связано с изменением константы скорости реакции.

2 Количественная зависимость скорости реакции от температуры была впервые предложена в 1887 году Вант-Гоффом. Согласно правилу Вант-Гоффа при увеличении температуры на  $10^0$  скорость химических реакций возрастает в 2-4 раза. Отклонение от этого правила наблюдается для гетерогенных реакций, так как скорость их мало зависит от температуры, и для биохимических про-

цессов, где при повышении температуры на  $10^{\circ}$  скорость реакции возрастает в десятки раз. Правилу Вант-Гоффа можно придать математическое выражение:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{10}, \quad (28)$$

где,  $\gamma$  - температурный коэффициент, принимает значение от 2 до 4.

Более точная зависимость константы скорости химической реакции от температуры была найдена Аррениусом (1889 г.). Уравнение Аррениуса имеет вид:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (29)$$

где  $k$  - константа скорости;

$e$  - основание натурального логарифма;

$A$  - предэкспоненциальный множитель;

$T$  - температура, К;

$R$  - универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

$E$  - энергия активации процесса – некоторое избыточное количество энергии (по сравнению со средней), необходимое для вступления молекул в реакцию, кДж. моль<sup>-1</sup> или ккал моль<sup>-1</sup>.

Уравнение (29) носит название уравнения Аррениуса. Оно применимо в широком интервале температур для реакций, протекающих в газовой и жидкой фазах. С его помощью можно найти константу скорости при любой температуре, если известны  $A$  и  $E$ , рассчитать энергию активации химического процесса, если определена константа скорости, при двух различных температурах для данной реакции.

Рассмотрим, почему только активные молекулы могут реагировать друг с другом.

При химическом взаимодействии молекулы приближаются друг к другу на расстояние, при котором становится возможным перераспределение электронной плотности и возникновение химических связей. Приближаясь, молекулы испытывают отталкивание, вызванное электростатическим взаимодействием электронов. Возникает энергетический барьер, его могут преодолеть только активные молекулы, избыточная энергия которых равна или больше энергии активации. В противном случае молекулы не взаимодействуют друг с другом. Другими словами, чтобы прореагировать, молекула должна иметь внутреннюю энергию, превышающую пороговую величину, равную энергии активации данного процесса. Молекулы можно активировать различными способами, в том числе и нагреванием.

3 Исходя из уравнения Аррениуса, температурная зависимость константы скорости реакции может быть выражена в дифференциальной форме:

$$d \ln K / dT = E / RT^2 \quad (30)$$

и в интегральной форме:

$$\ln K = \ln A - E/RT$$

$$\lg K = \lg A - \lg e E/RT . \quad (10)$$

Последнее уравнение часто применяют для расчета энергии активации аналитическим и графическим способами. Особенно удобен графический метод определения энергии активации по данным скорости реакции и температуре, так как в координатах  $\ln k - 1/T$  или  $\lg k - 1/T$  - это прямая с наклоном  $= \operatorname{tg} \beta$ . Отсюда  $E = \operatorname{tg} \beta R / \lg e$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $\lg A$ .

Практически поступают следующим образом: выражают скорость процесса в относительных единицах, как величину, обратную времени, т.е.  $1/\tau$  или для удобства построения графика  $-10^3/\tau$ . Учитывая, что  $\lg e = 0,434$ , выражают уравнение (31) в логарифмической форме:

$$\lg 10^3/\tau = \lg A - (0,434 E / R) \cdot 10^3 / T \quad (11),$$

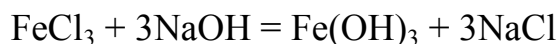
это уравнение прямой в координатах  $\lg 10^3/\tau$  и  $10^3/T$ .

$$\text{С Р А В Н И} : y = a - b x$$

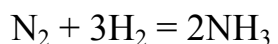
То есть  $E \cdot 0,434 / R = \operatorname{tg} \beta$ , откуда  $E = \operatorname{tg} \beta \cdot 8,314 / 0,434 = 19,119 \cdot \operatorname{tg} \beta$  кДж/моль.

Таким образом, энергия активации может быть рассчитана аналитически, например, по методу наименьших квадратов (приложение) или определена графически по тангенсу угла наклона прямой.

4 Величина энергии активации зависит от энергетического состояния молекул, вступающих в химическую реакцию, и поэтому принимает различные значения. Она является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость химических реакций. Если энергия активации меньше 40 кДж/моль, то это означает, что значительная часть столкновений между частицами приводит к реакции, например, ионные реакции в растворах:

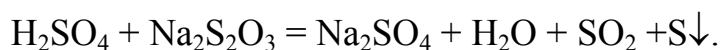


Опыт показывает, что такие реакции протекают практически мгновенно; напротив, если энергия активации больше 130 кДж/моль, то лишь незначительная часть столкновений молекул приводит к химической реакции, например, реакция получения аммиака:



Более удобны для экспериментального изучения энергии активации процессы, если энергия активации находится в пределах 40–120 кДж/моль, например:

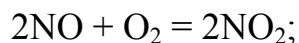




Из-за сложности теоретического расчета энергии активации экспериментальные методы ее определения являются на сегодня основными.

#### ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ по теме «Скорость химических реакций»

1 а) Написать математическое выражение закона действующих масс для реакции (прямая реакция), если порядки реакции по веществу соответствуют стехиометрическим коэффициентам:



б) Во сколько раз изменится скорость реакции при увеличении давления в системе в 3 раза?

Р е ш е н и е а)  $v = K \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$

При давлении газов, далеких от критических, концентрация газа прямо пропорциональна его давлению. Таким образом, закон действующих масс можно записать через давление газов.

$$v = K \cdot P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}$$

По условию нужно найти  $v_2 / v_1 = ?$

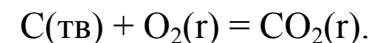
$$v_1 = K P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2},$$

$$v_2 = K(3P_{\text{NO}})^2 \cdot 3P_{\text{O}_2},$$

$$v_2 / v_1 = K(3P_{\text{NO}})^2 \cdot 3P_{\text{O}_2} / K P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}.$$

Скорость реакции возрастает в 27 раз.

2 Записать закон действующих масс для гетерогенной системы



Р е ш е н и е

$$v = K \cdot \text{const} \cdot [\text{O}_2] = K' [\text{O}_2],$$

где  $K' = K \cdot \text{const}$

3 Вычислить, во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении температуры на  $30^\circ$ , если температурный коэффициент равен 2 ?

Р е ш е н и е

$$K_{T_2} / K_{T_1} = \gamma^{T_2 - T_1 / 10} = 2^{30/10} = 8 \text{ раз}$$

4 Для реакции  $2\text{A} + \text{B} = \text{C}$  при А равном  $0,5 \text{ кмоль/ м}^3$ , В =  $1 \text{ кмоль/ м}^3$ . Вычислить константу скорости, если скорость реакции равна  $10^{-4} \text{ кмоль/м}^3 \text{ час}$ .

Р е ш е н и е

$$K = v / [\text{A}]^2 [\text{B}] = 10^{-4} / 25 \times 10^{-2} = 4 \times 10^{-4}$$

5. При  $150^\circ\text{C}$  некоторая реакция заканчивается за 16 минут. При  $\gamma = 2,5$  рассчитать, через сколько минут закончится реакция при  $200^\circ\text{C}$ .

Р е ш е н и е:

$$K_{T_2} / K_{T_1} = \gamma^{T_2 - T_1 / 10} = 2,5^{200-150/10} = 97,66 \text{ раз}$$

Так как скорость реакции обратно пропорциональна времени, то

$$\tau_2 / \tau_1 = K_{T1} / K_{T2}; \tau_2 = \tau_1 \times K_{T1} / K_{T2} = 16 \times 60 / 97 = 10 \text{ с}$$

6 Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором – 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализаторов, если реакция протекает при 25 °С ?

Обозначим энергию активации реакции без катализатора через  $E_a$ , а с катализатором - через  $E'_a$ ; соответствующие константы скорости реакции обозначим через  $K$  и  $K'$ . Используя уравнение Аррениуса, находим:

$$K' / K = e^{-E'_a/RT} / e^{-E_a/RT} = e^{(E_a - E'_a)/RT}$$

Отсюда:

$$\ln \frac{K'}{K} = 2,301 \lg K' / K = (E_a - E'_a) / RT,$$

$$\lg \frac{K'}{K} = (E_a - E'_a) / 2,30RT .$$

Подставляя в последнее уравнение данные задачи, выражая энергию активации в джоулях и учитывая, что  $T = 298 \text{ К}$ , получим:

$$\begin{aligned} \lg \frac{K'}{K} &= (75,24 - 50,14) \cdot 10^3 / 2,30 \cdot 8,314 \cdot 298 = \\ &= 25,1 \cdot 10^3 / 2,30 \cdot 8,314 \cdot 298 = 4,40 \end{aligned}$$

Окончательно находим:

$$K' / K = 2,5 \cdot 10^4$$

Таким образом, снижение энергии активации на 25,1 кДж привело к увеличению скорости реакции в 25 тысяч раз.

6 При увеличении температуры от 0°С до 13°С скорость некоторой реакции возросла в 2,97 раза. Чему равна энергия активации этой реакции?

Запишем уравнение Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln K = -E_a / R \cdot 1 / T + \ln A \quad , \quad (33)$$

в дифференциальной форме:

$$d \ln K / d T = -E_a / RT_1^2 \quad . \quad (34)$$

Интегрируя уравнение (2) между  $T_1$  и  $T_2$  получим

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = E_a / 2,30R (1 / T_1 - 1 / T_2) = E_a / 2,30R (T_2 - T_1 / T_1 \times T_2) .$$

Подставим значения и находим  $E_a$ :

$$\lg 2,97 \cdot 2,30 \cdot 8,314 \cdot 273 \cdot 286 / 13 = E_a ,$$

откуда:

$$E_a = 54333 \text{ Дж / моль} = 54,333 \text{ кДж / моль} .$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАБОТА

### 3.1 Зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ (при $t = \text{const}$ )

#### Опыт 1

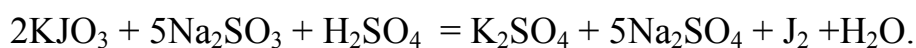
**Ц е л ь р а б о т ы:** на основании экспериментальных данных выявить зависимость скорости химической реакции от концентрации йодноватокислого калия.

#### З а д а н и е

- получить необходимое оборудование, реактивы и провести эксперимент по нижеизложенной методике.
- на основании экспериментальных данных выявить графически зависимость  $\nu = f(C)$ , определить порядок реакции по компоненту  $KJ\text{O}_3$ .

#### В ы п о л н е н и е р а б о т ы

В основу экспериментальной работы положена реакция между йодноватокислым калием и сернистокислым натрием в кислой среде. Одним из продуктов реакции является йод, который можно обнаружить по посинению раствора крахмала.



Начало посинения раствора происходит при одинаковой степени завершенности реакции по йоду, что дает возможность определить относительную скорость процесса.

Для опытов взять четыре химических стакана и налить в них из бюретки раствор иодноватокислого калия: в первый – 20 мл, во второй – 15 мл, в третий – 10 мл, в четвертый – 5 мл, и довести объем смеси до 20 мл дистиллированной водой. В четыре пробирки налить из соответствующей бюретки по 5 мл смеси, состоящей из сернистокислого натрия, серной кислоты и небольшого количества крахмала.

Быстро вылить в химический стакан с раствором  $KJ\text{O}_3$  содержимое одной из пробирок с раствором  $Na_2\text{SO}_3$  и перемешать, вращая стакан, одновременно включить секундомер. В момент появления синей окраски раствора выключить секундомер. Аналогичное проделать с содержимым второй, третьей и четвертой пробирок.

Результаты наблюдений занести в таблицу 4.

На основании экспериментальных данных, на миллиметровой бумаге построить графическую зависимость  $\nu_{\text{относит.}} = f(C)$ , откладывая на оси ординат относительную скорость  $\nu_{\text{отн.}} = 10^3/\tau$ , а по оси абсцисс – относительную концен-

трацию  $C$ . Коэффициент 4 в графе 4 и  $10^3$  в графе 6 таблица 4. взяты для удобства построения графиков.

Таблица 4 – Зависимость скорости реакции от концентрации

№ опыта	объем, мл		$C=4A / (A + B)$	время $\tau$ , с.	$10^3 / \tau$	$L$ $\lg 10^3/\tau$	$\lg C$
	(A) $KJ\text{O}_3$	(B) $H_2O$					
1	2	3	4	5	6	7	8
1							
2							
3							
4							

#### Определение порядка реакции

Для определения порядка реакции по  $KJ\text{O}_3$ , согласно уравнению,

$$\lg v_{\text{относит.}} = \lg K + n \lg C_{KJ\text{O}_3} . \quad (35)$$

По данным граф 7, 8 табл. 1 построить на миллиметровой бумаге график зависимости  $\lg 10^3/\tau = f(\lg C)$ , откладывая по оси ординат  $\lg 10^3 / \tau$ , а по оси абсцисс  $\lg C$ .

Рассчитать аналитически порядок реакции по  $KJ\text{O}_3$ , как угловой коэффициент в уравнении прямой. Сделайте вывод о характере реакции.

#### Опыт 2

**Ц е л ь р а б о т ы:** на основании экспериментальных данных выявить зависимость скорости химической реакции от концентрации тиосульфата натрия.

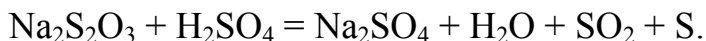
#### З а д а н и е

- получить необходимое оборудование, реактивы и провести эксперимент по нижеизложенной методике;
- на основании экспериментальных данных выявить графически зависимость  $v = f(C)$ , определить порядок реакции по компоненту  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

#### В ы п о л н е н и е р а б о т ы

В результате реакции между серной кислотой и тиосульфатом натрия образуется сера, выделяющаяся в виде мути.

Уравнение реакции:



Точка идентификации, свидетельствующая об одинаковой завершенности реакции по сере, фиксируется визуально по выбранному эталону мутности коллоидного раствора.

Ход опыта:

В четыре пронумерованных стакана налить из бюретки 0,3 н раствор тиосульфата натрия: в 1-й – 20 мл, 2-й – 15 мл, 3-й – 10 мл, 4-й – 5 мл.

Довести объём раствора до 20 мл добавлением дистиллированной воды. В четыре пробирки налить из бюретки по 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Опыт проводить только в одном и том же стакане, чтобы исключить погрешности от разной прозрачности стекла.

Для этого в стакан № 5 быстро влить содержимое из стакана №1 и одной из пробирок, перемешать, вращая стакан, одновременно включить секундомер. Следить за изменением прозрачности реакционной смеси по выбранному критерию, например, исчезновение видимости листа с текстом, на котором стоит реакционный стакан.

В этот момент выключить секундомер. Аналогично проделать опыт с содержимым 2, 3, 4 стаканов и пробирок.

Результаты наблюдений занести в таблицу 5.

Таблица 5 – Зависимость скорости реакций от концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

№ опыта	Объем раствора, мл			C=4A/ (A+B)	Время, с	$10^3/\tau$	$\lg 10^3/\tau$	$\lg C$
		(A)	(B)					
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}$					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1								
2								
3								
4								

На основании экспериментальных данных, на миллиметровой бумаге построить графическую зависимость  $\nu_{\text{относит.}} = f(C)$ , откладывая по оси ординат относительную скорость  $\nu_{\text{отн.}} = 10^3/\tau$ , а по оси абсцисс – относительную концентрацию  $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ . Коэффициент 4 в графе 4 и  $10^3$  в графе 6 таблице 5 взяты для удобства построения графиков.

Определение порядка реакции.

Для определения порядка реакции по  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , согласно уравнению,

$$\lg v_{\text{относит.}} = \lg K' + n \lg C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}.$$

По данным граф 7, 8 таблицы 5 построить на миллиметровой бумаге график зависимости  $\lg 10^3 / \tau = f(\lg C)$ , откладывая по оси ординат  $\lg 10^3 / \tau$ , а по оси абсцисс  $\lg C$ .

Рассчитать аналитически по методу наименьших квадратов порядок реакции по  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , как угловой коэффициент в уравнении прямой. Сделать вывод о характере реакции.

### 3.2 Зависимость скорости реакции от температуры раствора

**Ц е л ь р а б о т ы:** выявить влияние температурного фактора на скорость реакции между серной кислотой и тиосульфатом натрия.

**З а д а н и е:**

- собрать установку и провести эксперимент по описанной методике.
- построить графики  $W = f(T)$  и  $\lg W = f(10^3/T)$  и рассчитать графически и аналитически энергию активации процесса.

**В ы п о л н е н и е р а б о т ы**

Налить в четыре стакана по 5 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а в четыре пробирки по 5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . С помощью водяной бани нагреть поочерёдно содержимое стакана и пробирки до  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ . Один опыт провести при комнатной температуре. Слить содержимое пробирки и стакана, включить секундомер до образования мути серы, как в опыте 2.

Результаты опыта записать в таблицу 6

*Таблица 6 – Температурная зависимость скорости окисления тиосульфата натрия серной кислотой.*

$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$10^3 / T$ (x)	Время, мин, $\tau$	$10^3 / \tau$	$\lg 10^3 / \tau$ (y)
1	2	3	4	5	6
20					
30					
40					
50					

На основании полученных данных построить график 3, откладывая по оси абсцисс температуру, а по оси ординат – относительную скорость реакции.

Сделать вывод о зависимости скорости реакции от температуры.

Для определения энергии активации (E) построить график 4 в координатах: по оси абсцисс  $10^3/T$ , а по оси ординат  $-\lg 10^3/\tau$ .

Рассчитать энергию активации графически по тангенсу угла наклона прямой  $\lg 10^3/\tau - 10^3/T$  к оси абсцисс ( $\operatorname{tg} \beta$ ).

$$E = 19,119 \operatorname{tg} \beta = 19,119 \cdot \Delta \lg 10^3 / \tau : \Delta 10^3 / T, \text{ кДж/ моль,}$$

Сделать вывод о влиянии температурного фактора на скорость реакции и соответствии энергии активации химическому процессу.

Метод наименьших квадратов применяется для расчёта прямой по уравнению

$$y_{(k)} = a + b x_{(k)} \quad \text{или} \quad y_{(k)} = a - b x_{(k)},$$

где

$$a = \frac{\sum x_{(k)}^2 \cdot \sum y_{(k)} - \sum x_{(k)} \cdot \sum x_{(k)} \cdot y_{(k)}}{n \sum x_{(k)}^2 - (\sum x_{(k)})^2};$$
$$b = \frac{n \sum x_{(k)} \cdot y_{(k)} - \sum x_{(k)} \cdot \sum y_{(k)}}{n \sum x_{(k)}^2 - (\sum x_{(k)})^2}.$$

С помощью метода наименьших квадратов определяем уравнение, максимально соответствующее данным, путем вычисления значений a, отрезка на оси y, и b, наклона линии:

$$b = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$a = y_{\text{ср}} - b x_{\text{ср}}$$

где  $x_{\text{ср}}$  — среднее значение x, независимой переменной,  $y_{\text{ср}}$  — среднее значение y, независимой переменной.

## ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Многие химические реакции протекают так, что взятые вещества целиком превращаются в конечные продукты, т.е. процесс идет до конца. Такие реакции называются **необратимыми**. Примером такой реакции может служить взаимодействие цинка с соляной кислотой:  $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$ .

Однако при очень многих химических превращениях процессы могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях одновременно. Такие реакции называют **обратимыми**. Примером обратимой реакции является взаимодействие оксида серы (IV) с кислородом:  $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ .

Для обратимых реакций применимо понятие химического равновесия. **Химическое равновесие** характеризуется тем, что скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции, и концентрации всех участву-

ющих в реакции веществ остаются постоянными (равновесными). Количественная характеристика химического равновесия может быть выражена через константу химического равновесия, которая в общем виде для обратимой химической реакции типа:  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$  записывается так:

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

При постоянных внешних условиях – концентрация, давление, температура – химическое равновесие сохраняется как угодно долго.

Химическое равновесие не означает состояния покоя. Оно является динамическим (подвижным), так как в системе продолжают протекать прямая и обратная реакции, но с равными скоростями. Химическое равновесие можно нарушить, изменяя условия (температуру, давление, концентрации). Такое состояние продолжается, как правило, не долго. Через некоторое время вновь устанавливается состояние равновесия. Однако новое состояние характеризуется другими величинами равновесных концентраций. Направленное изменение концентраций, обусловленное внешним воздействием и проявляющееся в том, что одни концентрации уменьшаются, а другие увеличиваются, называют сдвигом или смещением равновесия. Изменение хотя бы одного из указанных факторов ведет к нарушению равновесия, смещая его в ту или иную сторону. Влияние различных факторов на смещение химического равновесия определяется **принципом Ле Шателье (1884 г.): при изменении в равновесной системе одного из параметров состояния ( $p$ ,  $T$ ,  $C$ ) происходит смещение равновесия в направлении процесса, ведущего к ослаблению произведенного воздействия.**

Иными словами: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то в системе пойдут процессы, ослабляющие оказанное воздействие. Частным случаем этого принципа является правило Вант-Гоффа, пользуясь которым можно определить направление, в котором происходит смещение равновесия при изменении температуры: повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции (идущей с поглощением тепла), а снижение температуры — в сторону экзотермической реакции (идущей с выделением тепла). Правило можно пояснить как с позиций кинетики химических реакций, так и термодинамики. Из уравнения (29) следует, что константа скорости химической реакции тем больше, чем ниже энергия активации и выше температура. Величина энергии активации экзотермической реакции ниже, чем эндотермической. Следовательно, при увеличении температуры константа скорости эндотермической реакции увеличится больше, чем константа скорости экзотермической реакции. Поэтому при увеличении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции. При увели-



чении концентрации любого вещества в равновесной системе равновесие будет смещаться в сторону расходования этого вещества, а уменьшение концентрации какого-либо из веществ — в сторону накопления этого вещества. Это следует из математического выражения для константы равновесия: при сохранении постоянного значения  $K_c$  увеличение знаменателя должно повлечь за собой увеличение числителя, и наоборот. Концентрации твердых веществ не входят в уравнение константы равновесия, т. е. твердые вещества не влияют на состояние равновесия. Изменение давления также может вызывать смещение равновесия, если в процессе реакции объем системы изменяется: увеличение давления смещает равновесие реакции в сторону меньших объемов газообразных продуктов, уменьшение давления — в сторону увеличения объемов газов.

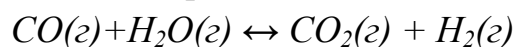
Следует заметить, что катализатор, заметно влияющий на скорость реакции, не вызывает смещения равновесия, так как он равно ускоряет как прямую, так и обратную реакции.

Константа равновесия химической реакции связана с изменением энергии Гиббса уравнением:  $\Delta G = -RT \ln K = -2,3RT \lg K$

При отрицательных значениях  $\Delta G < 0$  (это возможно при  $K > 1$ ) равновесие смещено в направлении прямой реакции и выход продуктов реакции сравнительно велик. При положительном знаке  $\Delta G > 0$  (при  $K < 1$ ) равновесие смещено в сторону обратной реакции. Следует отметить, что знак  $\Delta G$  указывает на возможность или невозможность протекания реакции в стандартных условиях, когда все реагирующие вещества находятся в стандартных состояниях. Применение в химической технологии обратимых процессов неизбежно. В связи с этим стараются подобрать такие условия для этих реакций, чтобы как можно больше сместить равновесие в требуемую сторону.

Пример решения типовых задач

Константа равновесия гомогенной системы



при  $850^\circ\text{C}$  равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации:  $[CO]_{\text{исх}} = 3 \text{ моль/л}$ ,  $[H_2O]_{\text{исх}} = 2 \text{ моль/л}$ .

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

$$v_{\text{пр}} = k_1 [CO] \cdot [H_2O]; \quad v_{\text{обр}} = k_2 [CO_2] \cdot [H_2];$$

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]}.$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражении  $K_p$  входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрация  $[CO_2]_p = x \text{ моль/л}$ . Согласно

уравнению системы, число молей образовавшегося водорода при этом будет также  $x$  моль/л. Столько же моль ( $x$  моль/л)  $CO$  и  $H_2O$  расходуются для образования  $x$  молей  $CO_2$  и  $H_2$ . Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ:  $[CO_2]_p = [H_2]_p = x$  моль/л;

$$[CO]_p = (3 - x) \text{ моль/л};$$

$$[H_2O]_p = (2 - x) \text{ моль/л}.$$

Зная константу равновесия, находим значение  $x$ , а затем исходные концентрации всех веществ:

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

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2; \quad 5x = 6; \quad x = 1,2 \text{ моль/л}.$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

$$[CO_2]_p = 1,2 \text{ моль/л}; \quad [H_2]_p = 1,2 \text{ моль/л}; \quad [CO]_p = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль/л};$$

$$[H_2O]_p = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/л}.$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РАБОТА

Цель работы: определение влияния условий протекания реакций на химическое равновесие

### **Опыт 1. Гетерогенный катализ**

В две пробирки налейте по 1 мл раствора пероксида водорода  $H_2O_2$ . В одну внесите немного порошка оксида марганца(+4), а в другую – столько же оксида свинца (+4). Наблюдая увеличение интенсивности выделения газа, сделайте вывод о роли оксидов в реакциях разложения пероксида водорода:

$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \uparrow$ . Докажите, что выделяющийся газ является кислородом.

### **Опыт 2. Смещение химического равновесия**

Смещение химического равновесия вследствие изменения равновесных концентраций реагирующих веществ изучается на примере обратимой реакции между хлоридом железа(+3) и роданидом калия или аммония. В результате реакции образуется соединение – роданид железа(+3) – раствор кроваво-красного цвета:  $FeCl_3 + 3KSCN \rightarrow Fe(SCN)_3 + 3KCl$

Интенсивность окраски зависит от концентрации этого соединения в растворе.  $FeCl_3$  и  $Fe(SCN)_3$  являются комплексными соединениями.

1 Возьмите по 10 мл 0,01М растворов хлорида железа (+3) и роданида калия или аммония и смешайте их в химическом стакане. После смешения содержимое стакана разлейте в четыре пробирки. Первую пробирку с раствором оставьте, как контрольную, для сравнения.

2 Во вторую пробирку добавьте 2-3 капли насыщенного раствора хлорида железа(+3). Сравните интенсивность окраски с окраской раствора в первой пробирке. В третью пробирку прилейте 2–3 капли насыщенного раствора роданида калия (или аммония). Отметьте, как изменяется окраска раствора. В четвертую пробирку прибавьте немного кристаллического хлорида калия. Запишите наблюдения в виде таблицы:

№	Вещество, концентрация которого увеличивается	Изменение окраски	Направление сдвига равновесия
1			
2			
3			

3 Напишите выражение для константы равновесия этой реакции и объясните, почему меняется окраска растворов во второй, третьей и четвертой пробирках.

### ***Опыт 3. Влияние среды на химическое равновесие.***

Соли хромовой кислоты (хроматы —окрашены в желтый цвет (цвет иона  $\text{CrO}_4^{2-}$ ), соли двуххромовой кислоты (дихроматы) окрашены в оранжевый цвет (цвет иона  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). В растворах этих солей имеет место равновесие

$2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ , которое легко сместить при изменении концентрации ионов водорода.

В коническую пробирку налить 1 мл раствора дихромата калия и прибавить 1мл 2н раствора едкого натра. Наблюдать переход оранжевой окраски раствора в желтую. Затем к этому же раствору по каплям прибавлять 2н раствор серной кислоты до тех пор, пока окраска раствора не станет опять оранжевой. Объяснить изменение окраски раствора.

### ***Опыт 4 . Влияние изменения температуры на химическое равновесие***

Налить в две пробирки по 2 мл йодной воды ( $\text{J}_2$ ) и добавить по 2 капли раствора крахмала. Записать свои наблюдения. Нагреть одну из пробирок. Исходя из принципа Ле Шателье, объяснить, почему при нагревании окраска, появившаяся после добавления крахмала, становится менее интенсивной или даже совсем исчезает.

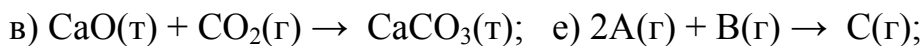
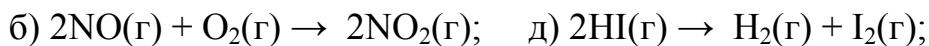
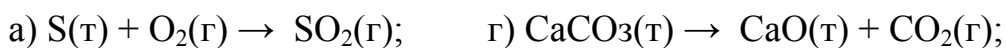
Равновесие системы можно условно изобразить следующим уравнением:  
Крахмал + йод  $\leftrightarrow$  окрашенное вещество; ( $\Delta H < 0$ )

Сделать общий вывод по опытам 1– 4, исходя из цели работы.

### 3. Задачи и упражнения

1. В двух сосудах одинакового объема идут две независимые реакции. В первом сосуде получено 7,3 г хлороводорода, а во втором за такое же время получено 19,2 г йодоводорода. В каком сосуде реакция идет с большей средней скоростью?

2. Напишите выражение для скорости реакции для следующих процессов:



3. Как изменится скорость реакции:  $2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$

а) при увеличении концентрации хлора в 2 раза,

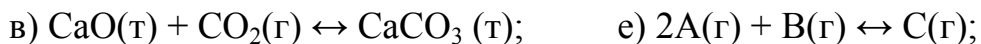
б) при увеличении концентрации NO в 3 раза,

в) при увеличении давления в системе в 4 раза?

4. При  $t = 124^\circ C$  реакция закончилась за 4 минуты. За какое время закончится эта реакция при  $t = 84^\circ C$ , если  $\gamma = 4$ ?

5. При  $t = 57^\circ C$  реакция закончилась за 1 час 4 минуты. При какой температуре реакция закончится за 1 минуту, если температурный коэффициент равен двум?

6. Напишите выражения для константы равновесия для следующих процессов:



7. Как сместится равновесие реакции:  $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O(г)$ ,  $\Delta H < 0$ , а) при уменьшении давления, б) при увеличении объема системы, в) при увеличении температуры, г) при уменьшении концентрации кислорода, д) при уменьшении концентрации паров воды?

8. Как сместится равновесие реакции:  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO(г)$ ,  $\Delta H > 0$ ,

а) при уменьшении давления, б) при увеличении объема системы, в) при увеличении температуры, г) при уменьшении концентрации кислорода, д) при уменьшении концентрации NO?

9. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы  $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ .

Как изменится скорость прямой реакции - образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в три раза?

Вычислить  $\Delta G_T$  данной реакции при  $T = 315 K$  и указать, возможна ли она, если  $K_p = 10^{4,5}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Коровин, Н. В.** Общая химия: учебник для технических спец. и направл. вузов / Н.В. Коровин. – 4-е изд.. – М.: Высшая школа, 2003. – 560 с.: ил.
2. **Глинка Н.Л.** Общая химия. – М.: Юрайт, 2011. – 898 с., ил.
3. **Ахметов Н.С.** Общая и неорганическая химия. 4-е изд. Испр. – М.: Высшая школа, Изд. Центр «Академия», 2001. – 743 с
4. **Практикум по общей** и неорганической химии : учебное пособие для студентов вузов / Л. Ю.Аликберова [и др.]. – М.: ВЛАДОС, 2004. – 320 с.:
5. **Задачи и упражнения** по общей химии: учебное пособие для технических направлений и специальностей вузов / Адамсон Б. И. [и др.] ; под ред. Н. В. Коровина. – 2-е изд., испр.. – М.: Высшая школа, 2004. – 256 с.: ил.
7. **Справочные таблицы** к лабораторным и практическим работам по курсу «Химия». – Курган: КГУ, 2008.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1. Энергетические эффекты химической реакции .....	3
2. Энтропия и ее изменение при химической реакции .....	10
3. Энергия Гиббса и направленность химических реакций.....	13
4. Примеры термодинамических расчетов .....	14
5. Вопросы для самоконтроля .....	15
6. Лабораторная работа.....	16

### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Введение.....	18
Основные понятия и определения в химической кинетике	
1. Влияние концентрации на скорость химической реакции.	
Определение порядка реакции.....	19
2. Влияние температуры на скорость химических реакций .....	22
Примеры решения задач.....	25
3. Экспериментальная работа	
3.1. Зависимость скорости реакций от концентрации исходных веществ ..	27
3.2. Зависимость скорости реакций от температуры раствора.....	30

### ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. Основные понятия и определения.....	31
2. Экспериментальная работа .....	34
3. Задачи и упражнения .....	36

Иванцова Галина Васильевна

**ХИМИЯ**  
**(ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА, ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И**  
**РАВНОВЕСИЕ)**

Методические указания к самостоятельной подготовке и выполнению лабораторных работ, вопросы и задачи для подготовки к рубежному контролю знаний для студентов направлений 5.03.06, 13.03.02, 15.03.01, 15.03.04, 15.03.01, 20.03.01, 23.03.01, 23.03.03 23.05.03, 27.03.01, 27.03.04 и специальностей 23.05.01, 23.05.02

*В авторской редакции*

---

Подписано в печать 25.06.2018	Формат 60x84 1/16	Бумага 65 г/м <sup>2</sup>
Печать цифровая	Усл.печ.л. 2,43	Уч. –изд.л. 2,43
Заказ 122	Тираж 100	Не для продажи

---

БИЦ Курганского государственного университета.  
640020, г. Курган, ул. Советская, 63/4.  
Курганский государственный университет.