

## Общая и неорганическая химия ЛЕКЦИИ

### Лекция 3. Элементы химической термодинамики и химической кинетики

#### Химическая термодинамика Определения

**Химическая термодинамика** – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся [<sup>1</sup>].

Термин предложил в 1851 г. англ. Уильям **Томсон** (лорд Кельвин с 1892) (1824-1907), когда сформулировал второе начало. Рудольф Юлиус Эмануэль **Клаузиус** (1822-1888) – нем., называл новую науку “механической теорией тепла”. Первые предпосылки для создания термодинамики заложены в 1760-1762 гг., когда шотландец Джозеф **Блэк** (1728-1799) ввел различие между количеством тепла и температурой, измерил теплоту плавления льда, ввел понятие “теплоемкость”.

В отличие от других разделов физической химии (строение вещества и химическая кинетика), химическую термодинамику можно применять, **ничего не зная о молекулярном строении** вещества. Такое описание требует значительно меньше исходных данных.

Конкретный *объект термодинамического исследования* называют термодинамической системой или просто **системой**, выделенной из окружающего мира реально существующими или воображаемыми поверхностями. Системой может быть газ в сосуде, раствор реагентов в колбе, кристалл вещества или даже мысленно выделенная часть этих объектов.

По уровням взаимодействия с окружающей средой термодинамические системы принято делить на:

- **открытые** – обмениваются с окружающей средой веществом и энергией (например, живые объекты);
- **закрытые** – обмениваются только энергией (например, реакция в закрытой колбе или колбе с обратным холодильником), наиболее частый объект химической термодинамики;
- **изолированные** – не обмениваются ни веществом, ни энергией и сохраняют постоянный объем (приближение – реакция в термостате).

Для того, чтобы систему можно было описать термодинамически, она должна состоять из **большого числа частиц** – соответствовать законам статистики.

Свойства системы разделяют на **экстенсивные** (суммирующиеся) – например, общий объем, масса, и **интенсивные** (выравнивающиеся) – давление, температура, концентрация и т.п.

Совокупность свойств системы определяет ее **состояние**. Многие свойства взаимосвязаны, поэтому для гомогенной однокомпонентной системы с известным количеством вещества **n** достаточно выбрать для характеристики состояния *два из трех*

<sup>1</sup>. Воронин Г.Ф. Современная химическая термодинамика В: Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. – М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1. Физическая химия. – 328 с.

свойств: температуру  $T$ , давление  $p$  и объем  $V$ . Связывающее свойства уравнение называют **уравнением состояния**, для идеального газа это:

$$pV = nRT$$

Наиболее важны для расчетов – **функции состояния** – такие термодинамические функции, значения которых зависят только от состояния системы и не зависят от пути перехода между состояниями.

**Процесс** в термодинамике – это не развитие события во времени, а последовательность **равновесных состояний** системы, ведущих от начального набора термодинамических переменных к конечному. Термодинамика позволяет полностью решить поставленную задачу, если исследуемый процесс в целом описывается совокупностью равновесных стадий. Например, работа реактивного двигателя – это последовательность почти равновесных процессов в каждом малом сечении двигателя (быстрые реакции быстро устанавливают равновесие).

По В.А.Кирееву [<sup>2</sup>]: **Равновесным состоянием** называется такое термодинамическое состояние системы, которое не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена протеканием какого-либо внешнего процесса.

При **устойчивом равновесии** любые состояния, смежные с ним, являются менее устойчивыми, и переход к ним из состояния устойчивого равновесия всегда связан с необходимостью затраты работы извне.

К **устойчивому равновесию** принципиально можно подойти с двух противоположных направлений.

По Е.Н.Еремину [<sup>3</sup>]: Общие условия осуществления и **свойства равновесных процессов**:

1. Бесконечно малая разность действующих и противодействующих сил.
2. Совершение в прямом процессе наибольшей максимальной работы.
3. Бесконечно медленное течение процесса, связанное с бесконечно малой разностью действующих сил и бесконечно большим числом промежуточных состояний.
4. Абсолютные значения работ прямого и обратного процессов одинаковы.
5. Изменение внешней силы на бесконечно малую величину меняет направление процесса на обратный.
6. Пути прямого и обратного процессов совпадают.

В расчетах используют численные данные (табличные) о термодинамических свойствах веществ. Даже небольшие наборы таких данных позволяют рассчитывать множество различных процессов.

Для расчета равновесного состава **не требуется записывать уравнения** возможных химических реакций, достаточно учесть все вещества, которые могут в принципе составлять равновесную смесь.

Таким образом, химическая термодинамика не дает чисто расчетного (неэмпирического) ответа на вопрос “почему?” и тем более “как?”; она решает задачи по принципу “**если ..., то ...**”.

<sup>2</sup>. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1970. – 638 с., с. 224

<sup>3</sup>. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. Учеб. пособие для вузов. М. “Высш. школа”, 1974. – 341 с., с. 62

## Законы термодинамики

В большинстве курсов химической термодинамики рассматривается три закона. Однако для строгого определения термического равновесия в 1931 г. англ. Р.Фаулер сформулировал закон, который называют **нулевым** [4]:

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

**Первый закон** термодинамики – одна из форм закона сохранения энергии. Его формулировка:

*Энергия не создается и не уничтожается.*

*Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода невозможен.*

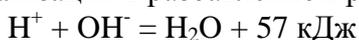
*В любой изолированной системе общее количество энергии постоянно.*

Закон сохранения механической энергии установил Г.В.Лейбниц (1686), а закон сохранения энергии для немеханических явлений — Ю.Р.Майер (1842) [5], Дж.П.Джоуль (1843-50) и Г.Л.Гельмгольц (1847).

Для термохимических расчетов закон сохранения энергии используется в формулировке Г.И.Гесса:

«Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов». Этот закон «постоянства сумм тепла» Гесс огласил в докладе на Конференции Академии наук 27 марта 1840 г. [6]

Энергетический эффект химической реакции может проявляться как чисто тепловой, связанный с изменением внутренней энергии системы, например реакция нейтрализации в разбавленном растворе:



Для этого случая можно записать, что весь тепловой эффект  $\Delta Q$  при постоянном объеме равен изменению **внутренней энергии**  $\Delta U$ :

$$\Delta Q_v = \Delta U$$

Однако если смешать в пробирке водные растворы карбоната натрия и соляной кислоты и быстро закрыть пробирку пробкой, то через некоторое время система совершит механическую **работу**, “выстрелив” пробкой. При этом температура растворов после реакции практически не изменяется. Работа совершается, когда повышенное давление в закрытой пробирке уравнивается с атмосферным после вылетания пробки. Таким образом, можно описать работу, как **работу расширения газа**, совершенную **при постоянном давлении** (*изобарный процесс*):

$$p\Delta V$$

В общем случае, работа, совершаемая химической реакцией при постоянном давлении, состоит из изменения внутренней энергии и работы расширения:

$$\Delta Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

Для большинства химических реакций, проводимых в открытых сосудах, удобно использовать *функцию состояния, приращение которой равно теплоте, полученной*

<sup>4</sup>. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики, 1974, с.26

<sup>5</sup>. В 1840 г. Юлиус Роберт Майер работал судовым врачом. На острове Ява венозная кровь была светлее, чем в северных широтах. Вывод Майера: в теплом климате кровь меньше насыщается кислородом, потому что для поддержания температуры тела нужно меньше пищи. В 1842 г. Майер сформулировал закон о взаимопревращении теплоты и работы.

<sup>6</sup> Трифионов Д.Н. "Характер прямой и благородный" (К 200-летию Г.И.Гесса)  
[http://www.1september.ru/ru/him/2002/27-28/no27-28\\_1.htm](http://www.1september.ru/ru/him/2002/27-28/no27-28_1.htm)

системой в изобарном процессе. Эта функция называется **энтальпий** (от греч. “энтальпо” – нагреваю) [7]:

$$\Delta Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Другое определение: *разность энтальпий в двух состояниях системы равна тепловому эффекту изобарного процесса.*

Существуют обширные таблицы, содержащие данные по **стандартным энтальпиям образования** веществ  $\Delta H^\circ_{298}$ . Индексы означают, что для химических соединений приведены энтальпии образования **1 моль** их из простых веществ, взятых в наиболее устойчивой модификации (кроме белого фосфора – не самой устойчивой, а самой воспроизводимой формы фосфора) при 1 атм ( $1,01325 \cdot 10^5$  Па или 760 мм.рт.ст) и 298,15 К (25°C). Если речь идет об ионах в растворе, то стандартной является концентрация 1 М (1 моль/л).

В принципе, можно попытаться вычислить абсолютные значения энтальпий для химии (тепловой эффект образования 1 моль соединения из бесконечно удаленных атомов, взятых при 0°K) или для физики (исходя из элементарных частиц, взятых при 0°K), но для реальных расчетов общепринятый произвольный уровень отсчета вполне удобен.

**Знак энтальпии** определяется “с точки зрения” самой системы: при выделении теплоты изменение энтальпии отрицательно, при поглощении теплоты изменение энтальпии положительно.

**Стандартные изменения энтальпии** для наиболее важных процессов [8]:

**Энтальпия образования:** изменение энтальпии при образовании одного моля вещества из элементов, находящихся в их стандартных состояниях.

**Энтальпия связи**, или **энтальпия диссоциации** связи: изменение энтальпии при разрыве одного моля связей в газовой фазе.

**Энтальпия гидратации**, или **растворения:** изменение энтальпии при растворении одного моля вещества в воде вплоть до бесконечного разбавления.

**Энтальпия кристаллической решетки:** изменение энтальпии при разрушении кристалла на составляющие его частицы и удалении их на бесконечное расстояние друг от друга.

**Энтальпия атомизации:** изменение энтальпии при образовании одного моля атомов в газовой фазе из элемента, находящегося в стандартных условиях.

Вернемся теперь к реакции раствора соды с раствором соляной кислоты:



Для такой записи мы скорее всего не найдем нужных табличных данных – есть значения  $\Delta H^\circ_{298}$  для твердых солей и газообразного хлороводорода, а наша реакция происходила при сливании двух растворов. Чтобы произвести правильный расчет, нужно определить, что на самом деле реагирует (карбонат-ион с кислотой):

Вещество	$\Delta H^\circ_{298}$ , кДж/моль
$\text{CO}_3^{2-}$	-677
$\text{H}^+$	0
$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	-286
$\text{CO}_2$	-394

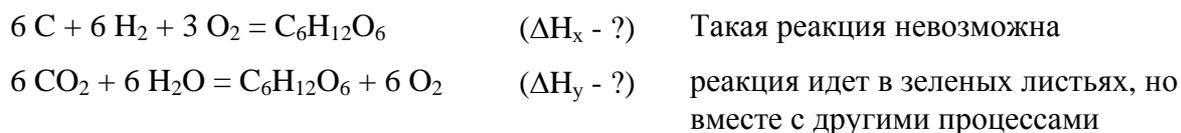
По закону Гесса получаем для реакции

7. Название “энтальпия” предложил нидерландский физик Гейке Камерлинг-Оннес (1853-1926).

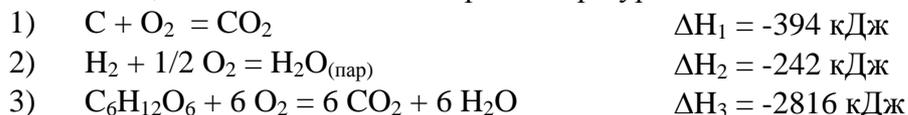
8. Льюис М. (Lewis M) Химия. Школьный курс в 100 таблицах, М., «АСТ-ПРЕСС», 1997

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \Sigma \Delta H^{\circ}(\text{прод.}) - \Sigma \Delta H^{\circ}(\text{исх.}) = (-286 + -394) - (-677 + 0) = -3 \text{ кДж.}$$

Пример термодинамического расчета чрезвычайно **сложной реакции**:  
Энтальпия образования глюкозы нельзя определить прямым экспериментом:



Пользуясь законом Гесса, достаточно скомбинировать три уравнения сжигания:



Складываем уравнения, “разворачивая” третье, тогда

$$\Delta H_x = 6 \Delta H_1 + 6 \Delta H_2 - \Delta H_3 = 6(-394) + 6(-242) - (-2816) = -1000 \text{ кДж/моль}$$

Очевидно, что  $\Delta H_y$  соответствует процессу, обратному фотосинтезу, т.е. горению глюкозы. Тогда  $\Delta H_y = -\Delta H_3 = +2816 \text{ кДж}$

При решении не использованы никакие данные по строению глюкозы; не рассматривался также механизм ее горения.

### Второй закон термодинамики

Вполне очевидно, что реакции с суммарным уменьшением энтальпии (экзотермические) могут идти самопроизвольно, как катящийся с горы камень. Однако хорошо известно, что самопроизвольно идут также некоторые реакции, сопровождающиеся увеличением энтальпии и охлаждением реактора (эндотермические).

Для характеристики эндотермических процессов и определения условий их самопроизвольного осуществления была введена новая функция состояния – **энтропия** (от греч. “эн” – “в”, “внутри” и “тропе” – “поворот”, “превращение”) [9]. Изменение энтропии равно (по определению) минимальной теплоте, подводимой к системе в обратимом (все промежуточные состояния равновесны) изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру процесса:

$$\Delta S = Q_{\text{мин.}}/T$$

Появление такой функции состояния связано с необходимостью описать теплоту методом обобщенных сил, аналогично любой работе (A), через обобщенную силу (F) и обобщенную координату (в данном случае тепловую) [10]:

$$dA = Fdx$$

Для тепловых обратимых процессов получим:

$$dQ = TdS$$

Т.е. энтропия – это тепловая координата состояния, которая введена для стандартизации математического аппарата термодинамики.

На данном этапе изучения термодинамики следует принять как постулат [11], что *существует некоторое экстенсивное свойство системы S, называемое энтропией, изменение которого так связано с процессами в системе:*

$$\text{В самопроизвольном процессе} \quad \Delta S > Q_{\text{мин.}}/T$$

<sup>9</sup>. Термин “энтропия” ввел Рудольф Клаузиус в 1865 г. как обозначения превращения энергии в менее ценные формы – “превращение в”

<sup>10</sup>. Полторак О.М., Термодинамика в физической химии. Учеб. для хим. и хим-технол. спец. вузов, М.: Высш. шк., 1991. – 319 с., стр. 36-37

<sup>11</sup>. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики, 1974, с.72

В равновесном процессе  $\Delta S = Q_{\text{мин.}}/T$

В несамопроизвольном процессе  $\Delta S < Q_{\text{мин.}}/T$

Для **изолированной системы**, где  $dQ = 0$ , получим:

В самопроизвольном процессе  $\Delta S > 0$

В равновесном процессе  $\Delta S = 0$

В несамопроизвольном процессе  $\Delta S < 0$

В общем случае *энтропия изолированной системы или увеличивается, или остается постоянной*:

$$\Delta S \geq 0$$

Понятие энтропии возникло из полученных ранее формулировок второго закона (начала) термодинамики. Энтропия – свойство системы в целом, а не отдельной частицы.

Второе начало по У.Томсону (1851): “в природе невозможен процесс, единственным результатом которого была бы механическая работа, совершенная за счет охлаждения теплового резервуара”.

По Р.Клаузиусу (1850): “*теплота сама по себе не может перейти от более холодного тела к более теплему*” или: “невозможно сконструировать машину, которая, действуя посредством кругового процесса, будет только переносить теплоту с более холодного тела на более теплое”.

Самая ранняя формулировка второго начала термодинамики появилась раньше первого начала, на основании работы фр. С.Карно (1824) и ее математической интерпретации фр. Э.Клапейроном (1834) как КПД идеальной тепловой машины:

$$\text{КПД} = (T_1 - T_2)/T_1$$

Карно и Клапейрон сформулировали закон сохранения *теплорода* – невесомой неуничтожимой жидкости, содержание которой определяет температуру тела. Теория теплорода господствовала в термодинамике до середины XIX века, при этом законы и соотношения, выведенные на основе представлений о теплороде, оказались действительными и в рамках молекулярно-кинетической теории теплоты.

### **Третий закон термодинамики (постулат Планка)**

В 1911 г. Макс Планк предложил следующий постулат: *энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле равна нулю*. Этот постулат может быть объяснен **статистической термодинамикой**, согласно которой энтропия есть мера беспорядочности системы на микроуровне:

$$S = k_b \ln W \quad \text{“уравнение Больцмана”, выведено М.Планком в 1900 г.}$$

$W$  – число различных состояний системы, доступное ей при данных условиях, или термодинамическая вероятность макросостояния системы.

$k_b = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град – постоянная Больцмана

В 1872 г. Л.Больцман предложил статистическую формулировку второго закона термодинамики: *изолированная система эволюционирует преимущественно в направлении большей термодинамической вероятности* [<sup>12</sup>].

Следует всегда помнить, что второй закон термодинамики не является абсолютным; он теряет смысл для систем, содержащих малое число частиц, и для

---

<sup>12</sup>. Современный биограф Людвиг Больцмана физик Карло Черчиньяни пишет: “Только хорошо поняв второе начало термодинамики, можно ответить на вопрос, почему вообще возможна жизнь”. В 1906 г. Больцман покончил с собой, поскольку “обманулся в любви; он посвятил свою жизнь атомной теории, но любовь его осталась без взаимности, потому что современники не могли понять масштаб его картины мира” (Шаффер Саймон, Людвиг Больцман и второе начало термодинамики) Интернет: [http://if.russ.ru/issue/6/20010816\\_cha-pr.html](http://if.russ.ru/issue/6/20010816_cha-pr.html)

систем космического масштаба [13]. Второй закон, особенно в статистической формулировке, неприменим к живым объектам, которые представляют собой открытые системы и постоянно уменьшают энтропию, создавая идеально упорядоченные молекулы, например, за счет энергии солнечного света.

Для живых систем характерна самоорганизация, которую чилийский нейробиолог Умберто Матурана (Humberto Maturana) назвал в 1970 г. автопоэз (самосозидание). Живые системы не только сами постоянно удаляются от классического термодинамического равновесия, но и делают неравновесной окружающую среду. Еще в 1965 г. американский специалист по химии атмосферы Джеймс Лавлок (Lovelock) предложил в качестве критерия наличия жизни на Марсе оценивать равновесность состава атмосферы [14].

В атмосфере Земли содержатся одновременно кислород (21% по объему), метан (0,00018%), водород (0,00005%), моноксид углерода (0,00001%) – это явно неравновесная смесь при температурах  $-50^{\circ}$  -  $+40^{\circ}$ С [15]. Земная атмосфера – открытая система, в формировании которой постоянно участвуют живые организмы.

В атмосфере Марса преобладает углекислый газ (95% - ср. с 0,035% на Земле), кислорода в ней менее 1%, а газы-восстановители (метан) пока не обнаружены [16]. Следовательно, атмосфера Марса практически равновесна – все реакции между содержащимися в ней газами уже осуществились.

Из этих данных Лавлок заключил, что в настоящее время на Марсе жизни нет.

В то же время существует возможность применять законы классической термодинамики к живым объектам. Открытые живые системы на определенных временах можно рассматривать как **квазизакрытые** по отношению к процессам, для которых быстро устанавливаются локальные равновесия (Гладышев Г.П. [17]). Структуры высшей иерархии образуют для более низших “термостат”, в рамках которого процессы можно считать квазиравновесными.

Однако вернемся к “нормальным” химическим системам.

Введение энтропии дало возможность установить критерии, позволяющие определить направление и глубину протекания любого химического процесса (для большого числа частиц в равновесии).

Макроскопические системы достигают **равновесия**, когда изменение энергии компенсируется энтропийной составляющей:

При постоянном объеме и температуре:

$$\Delta U_v = T\Delta S_v \text{ или } \Delta(U-TS) \equiv \Delta F = 0 \quad \text{энергия Гельмгольца [18] или} \\ \text{изохорно-изотермический потенциал}$$

При постоянном давлении и температуре:

$$\Delta H_p = T\Delta S_p \text{ или } \Delta(H-TS) \equiv \Delta G = 0 \quad \text{энергия Гиббса или} \\ \text{свободная энергия Гиббса или} \\ \text{изобарно-изотермический потенциал}$$

### Изменение энергии Гиббса как критерий возможности химической реакции

<sup>13</sup>. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики, 1974, с.193

<sup>14</sup>. Капра Фритьоф Паутина жизни. Новое научное понимание живых систем. Пер. с англ. – К.: “София”; М.: ИД “Гелиос”, 2002. – 336 с, Глава 5. Модели самоорганизации

<sup>15</sup>. Энциклопедия для детей: Т.3 (География). – М.: Аванта+, 1994. – 640 с., стр.305

<sup>16</sup>. Энциклопедия для детей: Т.8. Астрономия. – М.: Аванта+, 1998. – 688 с., стр. 540

<sup>17</sup>. Гладышев Г.П. Супрамолекулярная термодинамика – ключ к осознанию явления жизни. Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003, 144 с., с. 27, 125.

<sup>18</sup>. Впервые введен Массье (1869), затем Дж.Гиббсом в 1875, стал широко известен после статьи Г.Гельмгольца 1882 г.

Для данной температуры  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

При  $\Delta G < 0$  реакция возможна;

при  $\Delta G > 0$  реакция невозможна;

при  $\Delta G = 0$  система находится в равновесии.

Возможность самопроизвольной реакции в изолированной системе определяется сочетанием знаков энергетического (энтальпийного) и энтропийного факторов:

Знак $\Delta H$	Знак $\Delta S$	Возможность самопроизвольной реакции
+	-	Нет
-	+	Да
-	-	Зависит от соотношения $\Delta H$ и $T\Delta S$
+	+	Зависит от соотношения $\Delta H$ и $T\Delta S$

Имеются обширные табличные данные по стандартным значениям  $\Delta G^0$  и  $S^0$  (для энтропии по третьему закону есть нулевой уровень отсчета и соответственно абсолютные значения), позволяющие вычислить  $\Delta G^0$  реакции.

В случае, если температура отличается от 298 К и концентрации реагентов – от 1 М, для процесса в общем виде:

$$aA + bB \rightarrow xX + yY$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(C_{(X)}^x C_{(Y)}^y) / (C_{(A)}^a C_{(B)}^b)$$

В положении равновесия  $\Delta G = 0$  и  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ , где  $K_p = (C_{(X)}^x_{\text{равн.}} C_{(Y)}^y_{\text{равн.}}) / (C_{(A)}^a_{\text{равн.}} C_{(B)}^b_{\text{равн.}})$  константа равновесия

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT)$$

Пользуясь приведенными формулами, можно определить температуру, начиная с которой эндотермическая реакция, при которой возрастает энтропия, становится легко осуществимой. Температура определяется из условия:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 0; \quad T = \Delta H^0 / \Delta S^0$$

Следует учесть, что для точных расчетов при температурах, заметно отличающихся от 298 К, необходимо использовать для всех термодинамических функций их зависимости от температуры. Например, для реакции:

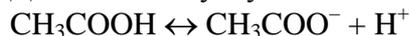


В первом приближении  $\Delta H^0 = 48,3$  ккал/моль  $\text{C}_2\text{H}_4$ ;

во втором приближении  $\Delta H_T = 46370 + 6,47T$  кал/моль [19]

КОММЕНТАРИЙ: “Проблема” слабых электролитов:

Диссоциация уксусной кислоты:



$$\Delta G^0 \quad -377 \text{ кДж} \quad -369 \quad 0 \quad [20]$$

Расчет по закону Гесса:  $(-369 + 0) - (-377) = +8$  кДж (!)

Но это получается, если все концентрации по 1 моль/л

Уточняем по концентрации ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $K_{\text{дисс.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(C_{(X)}^x C_{(Y)}^y) / (C_{(A)}^a C_{(B)}^b) = \Delta G^0 + RT \ln(K_{\text{дисс.}})$$

$$\Delta G = -369 + 2,478 \ln(10^{-5}) = -369 + 2,478 \cdot (-11,5) = -369 + (-28) = -397$$

<sup>19</sup>. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики, 1974, с.53

<sup>20</sup>. Краткий справочник физико-химических величин Изд.8-е, Л.: Химия, 1983. – 232 с.

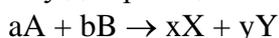
$$\Delta G (\text{реакции}) = (-397 + 0) - (-377) = -20 \text{ кДж}$$

КОММЕНТАРИЙ: Выражение для энергии Гиббса  $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_p$  возникает следующим образом [21]:

Дифференциальное выражение первого и второго законов термодинамики:  $dU = TdS - PdV$ ; при подстановке  $G = U + PV - TS$  получим  $dG = + VdP - SdT$ ; при постоянной температуре  $dG = VdP$ . Тогда для идеального газа  $dG = (RT/P)dP$  и после интегрирования  $G_2 = G_1 + RT \ln(p_2/p_1)$  или  $G = G^0 + RT \ln(p/p^0)$ . Поскольку  $p^0 = 1$  атм, то отношение  $(p/p^0)$  численно равно давлению в атмосферах. Его называют **активностью**. Активность – величина безразмерная. Для конденсированного состояния (жидкости и твердые тела) под активностью вещества понимают отношение его концентрации к концентрации в стандартном состоянии.

Тогда мольная энергия Гиббса:  $G = G^0 + RT \ln a$

Поскольку для реакции  $\Delta G_{\text{реак}} = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{исход}}$ , для процесса



получим:  $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(a_{(X)}^x a_{(Y)}^y) / (a_{(A)}^a a_{(B)}^b)$ . Далее – см. таблицу:

Таблица 1

**Стандартные состояния и активности, принятые для расчетов энергии Гиббса и констант равновесия**

Вещество	Стандартное состояние	Активность
Газ, чистый или в смеси	Парц. давление $p^0 = 1$ атм	$a = (p/p^0)$
Чистая жидкость или твердое вещество	Чистая жидкость или твердое вещество	$a = 1$
Растворитель в разбавленном растворе	Чистый растворитель	$a = 1$
Вещество в растворе	Концентрация 1 моль/л	Для разбавленных растворов численно $a = c$

### Химическая кинетика

Предсказания химической термодинамики наиболее верны в своей “запрещающей” части. Если, например, для реакции



то эта реакция не пойдет самопроизвольно, и никакой катализатор ей не поможет. Известный заводской процесс получения NO из воздуха требует огромных затрат энергии и неравновесного проведения процесса (“закалка” продуктов быстрым охлаждением после пропускания смеси газов через электрическую дугу).

С другой стороны, далеко не все реакции, для которых  $\Delta G < 0$ , “спешат” осуществиться на практике. Куски каменного угля могут веками лежать на воздухе, хотя для реакции  $C + O_2 = CO_2 \quad \Delta G^0 = -395 \text{ кДж}$

Предсказание скорости химической реакции, а также выяснение зависимости этой скорости от условий проведения реакции осуществляет

**химическая кинетика** – наука о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени.

<sup>21</sup>. См., например, : Неорганическая химия: В 3 т./Под. Ред. Ю.Д.Третьякова. Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков, М., 2004. – 240 с., стр. 32

**Скорость химической реакции** определяется как изменение концентрации одного из участвующих в реакции веществ (исходное вещество или продукт реакции) в единицу времени.

Для реакции в общем виде  $aA + bB \rightarrow xX + yY$  скорость описывается **кинетическим уравнением**:

$$v = -\Delta C_{(A)} / \Delta t = \Delta C_{(X)} / \Delta t = k C_{(A)}^m C_{(B)}^n$$

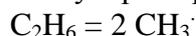
Строго говоря, скорость определяется не как конечная разность концентраций, а как их производная  $v = -d C_{(A)} / dt$ ; степенные показатели **m** и **n** обычно не совпадают со стехиометрическими коэффициентами.

**Порядком реакции** называется сумма всех показателей степеней **m** и **n**.

*Порядок реакции по реагенту А* равен **m**.

Число молекул реагентов, участвующих в *простой одностадийной реакции*, состоящей из одного элементарного акта, называется **молекулярностью реакции**.

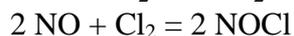
Мономолекулярная реакция:



Бимолекулярная реакция:



Примеры относительно редких тримолекулярных реакций:



В простейших случаях для исходной концентрации  $C_{(A)}^0$  и текущей концентрации  $C_{(A)}$  можно в элементарных реакциях первого и второго порядка получить следующие уравнения [22] (табл.2)

Таблица 2

**Простые кинетические уравнения для элементарных реакций 1-го и 2-го порядка**

Порядок	Кинетическое уравнение в дифференциальной форме	Кинетическое уравнение в интегральной форме	Типичные единицы измерения константы скорости	Время полу-превращения
1	$-d C_{(A)} / dt = k C_{(A)}$	$kt = \ln (C_{(A)}^0 / C_{(A)})$	$C^{-1}$	$t_{1/2} = 0,693/k$
2	$-d C_{(A)} / dt = k (C_{(A)})^2$	$kt = (C_{(A)}^0 - C_{(A)}) / C_{(A)} \cdot C_{(A)}^0$	$дм^3 / (моль \cdot с)$	$t_{1/2} = 1 / (k \cdot C_{(A)}^0)$

Большинство реакций являются многостадийными, даже если они описываются простыми стехиометрическими уравнениями. В этом случае обычно получается сложное кинетическое уравнение реакции.

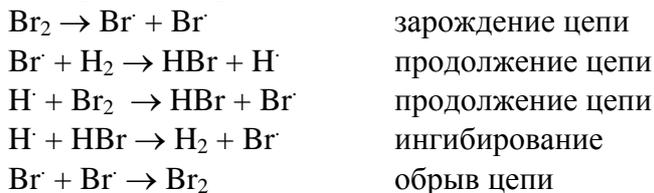
Например, для реакции  $H_2 + Br_2 = 2 HBr$

$$dC_{(HBr)} / dt = k C_{(H_2)} C_{(Br_2)}^{0,5} / (1 + k' C_{(HBr)} / C_{(Br_2)})$$

Такая сложная зависимость скорости от концентраций говорит о многостадийном механизме реакции.

<sup>22</sup>. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций/ Пер. с англ. В.В.Смирнова, М., 1978, 214 с, стр.21

Для данной реакции предложен **цепной** механизм:



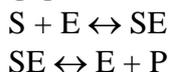
До сих пор во многих учебниках приводится так называемый *закон действующих масс*, который называют основным законом химической кинетики. В 1867 г., когда этот закон сформулировали норвежские ученые математик Като Максимилиан Гульдберг (1836-1902) и химик Петер Вааге (1833-1900), концентрации они называли “действующими массами”.

Согласно закону действующих масс, скорость для реакции, записанной в общем виде:  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow x\text{X} + y\text{Y}$  ,

должна выражаться кинетическим уравнением:  $v = k C_{(\text{A})}^a C_{(\text{B})}^b$

В данном виде закон действителен **только для элементарных** реакций, и суммарный порядок не должен превышать 3 ( $a + b \leq 3$ )

Многие ферментативные реакции протекают через стадию образования между **субстратом** (реагентом, вступающим в реакцию) S и ферментом (катализатором) E промежуточного фермент-субстратного комплекса SE, который затем распадается с регенерацией фермента E и образованием продукта P:



Для таких реакций в 1913 г. выведено кинетическое уравнение (уравнение Михаэлиса-Ментен) для стационарной скорости [23]:

$$v_{\text{ст}} = v_{\text{max}} C_{(\text{S})} / (K_{\text{M}} + C_{(\text{S})})$$

$K_{\text{M}}$  – константа Михаэлиса

Типичной сложной многостадийной реакцией является взаимодействие водорода с кислородом. Это пример **цепного разветвленного** процесса, к которому относится и взрыв ядерной бомбы.

За исследование этого типа реакций в 1956 г. Н.Н.Семенов и англ. Сирил Хиншельвуд получили Нобелевскую премию.

$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) + 241 \text{ кДж}$		
Последовательность процессов при горении водорода в кислороде [24]:		
1)	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	Зарождение цепи
2)	$\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow 2 \text{H} \cdot + \text{M}$	
3)	$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_3$	
4)	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O} \cdot$	Продолжение цепи
5)	$\text{H} \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O} \cdot$	Разветвление цепи
6)	$\text{O} \cdot + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H} \cdot$	
7)	$\text{H} \cdot + \text{стенка} \rightarrow$	Обрыв цепи на стенке
8)	$\cdot\text{OH} + \text{стенка} \rightarrow$	

<sup>23</sup>. Леонор Михаэлис (1875-1949) – немецкий биохимик.

<sup>24</sup>. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. 2-е изд. – М.: Химия, 1974. – 592 с., с.273

9)	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{M}$	Обрыв в объеме
10)	$\text{HO}_2\cdot + \text{стенка} \rightarrow$	$1/2 \text{H}_2\text{O}_2 + 1/2 \text{O}_2$
11)		$1/2 \text{H}_2\text{O} + 3/4 \text{O}_2$
12)	$\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}\cdot$	Продолжение цепи с помощью малоактивного радикала
13)	$\text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH}$	

Знание механизмов подобных реакций важно для создания мощных реактивных двигателей.

21 июля 1969 г. первый землянин – Н.Армстронг прошелся по Луне. Ракета-носитель “Сатурн-5” – 3 ступени. В первой керосин и кислород, во второй и третьей – жидкие водород и кислород. Всего 468 т жидких  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ .

С апреля 1981 г. в США осуществляет полеты “Спейс шаттл”: 713 т жидких  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ , а также два ТТ ускорителя по 590 т (суммарная масса ТТ 987 т). Первые 40 км на ТТУ, от 40 до 113 км – водород и кислород.

15 мая 1987 г. первый старт “Энергии”, 15 ноября 1988 г. первый и единственный полет “Бурана”. Стартовая масса 2400 т., масса топлива (керосина в боковых отсеках, жидких  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ ) 2000 т. Мощность двигателей 125000 МВт, полезный груз 105 т [25].

## Зависимость скорости реакций от температуры

Большинство практически важных реакций ускоряются при нагревании. С конца XIX века известно **правило Вант-Гоффа**: скорость многих реакций при нагревании на  $10^\circ$  увеличивается в 2-4 раза:  $v_2/v_1 = \gamma^{\Delta T/10}$  ( $\gamma$  - коэффициент Вант-Гоффа)

Более точно и более универсально зависимость константы скорости реакции от температуры выражена **уравнением Аррениуса** (1889):

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Множитель А связан с частотой столкновений частиц и их ориентацией при столкновениях;  $E_a$  – **энергия активации** данной химической реакции.

Для определения энергии активации данной реакции достаточно измерить ее скорость при двух температурах.

Простой расчет показывает, что правило Вант-Гоффа при температурах вблизи 300 К выполняется, если энергии активации реакций находятся в диапазоне 50-100 кДж/моль.

Уравнение Аррениуса описывает температурную зависимость не только для простых химических процессов. Психологические исследования людей с разной температурой тела (от 36,4 до 39°C) показали, что субъективное ощущение времени (скорость отсчета тактов) и скорость забывания случайных последовательностей знаков описываются уравнением Аррениуса с энергией активации 190 кДж/моль [26].

Положительное значение энергии активации показывает, что на пути от исходных веществ к продуктам имеется **энергетический барьер**, который не позволяет немедленно осуществляться всем термодинамически возможным реакциям.

Существуют реакции, которые замедляются при нагревании; их эффективная (полученная в результате измерения скорости процесса в целом) энергия активации

25. Губанов Б. “Энергия”-”Буран” – шаг в будущее Наука и жизнь, 1989, № 4, с.2-9;

Патрунов Ф.Г. Ниже 120° по Кельвину. – М.: Знание, 1989.– 176 с., с.97-99

26. Леенсон И.А. Почему и как идут химические реакции. – М.: МИРОС, 1994. – 176 с, с.116-117

отрицательна. В таких случаях стехиометрическое уравнение описывает сложный многостадийный процесс.

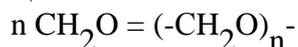
Например, реакция  $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$  протекает в две стадии, первая из которых обратима:



Константа скорости второй реакции увеличивается с ростом температуры. Но концентрация димера  $(\text{NO})_2$  падает при нагревании, причем быстрее, чем растет константа скорости второй реакции. В результате суммарная скорость процесса при нагревании уменьшается.

Для многих биологически важных реакций наблюдается ускорение процесса (отрицательная энергия активации) при замораживании водных растворов реагентов. Это объясняется возрастанием концентрации реагентов в жидких микровключениях, возникающих при медленном замораживании [27]. В результате циклы изменения температуры замороженных пищевых продуктов от  $-5^\circ\text{C}$  до  $-18^\circ\text{C}$  (“разморозка холодильника без оттайки”) могут вызвать их быструю порчу.

В 60-е годы обнаружены реакции полимеризации при низких (жидкий азот, 77 К) и сверхнизких температурах (жидкий гелий, 4,2 К). Особенно интересной оказалась полимеризация формальдегида под действием ионизирующих излучений. Скорость превращения:



при понижении температуры равномерно снижалась в соответствии с уравнением Аррениуса и энергией активации 8 кДж/моль при температурах 150-80 К. Однако затем скорость полимеризации переставала зависеть от температуры – реакция продолжалась даже при 4,2 К. Чтобы объяснить необычную реакционную способность вблизи абсолютного нуля, пришлось использовать методы квантовой механики. Сейчас подобные процессы объясняют квантовым туннелированием (т.е. волновым перемещением) целой молекулы формальдегида на расстояние около 0,5 ангстрема [28].

---

<sup>27</sup>. Смирнов В.В. Химические реакции при низких температурах. Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. – М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1. Физическая химия. – 328 с., с.111

<sup>28</sup>. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. Криохимия. М.: "Химия", 1978. – 296 с., с.81-84

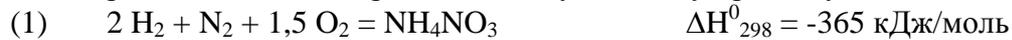
### Дополнение 1 к лекции 3

#### **Примеры практически важных термодимических расчетов**

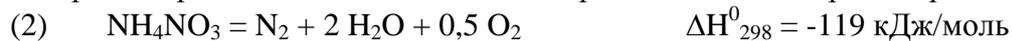
Для реакций разложения твердых веществ, сопровождающихся образованием газов (возрастание энтропии), расчет энтальпии может служить критерием предсказания возможности самопроизвольности процесса. Такие расчеты важны для оценки опасности некоторых окислителей, применяемых в пиротехнике [29].

Рассмотрим такие расчеты на примере **нитрата аммония**.

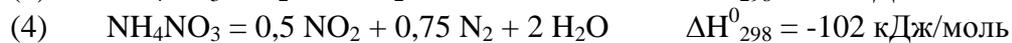
Стандартная энтальпия образования по условному процессу:



Казалось бы, обратный процесс разложения нитрата аммония эндотермичен. Но при разложении этой соли получается не смесь водорода с кислородом, а вода, образование которой сопровождается выделением энергии. Наиболее вероятна реакция:



Возможны и реакции, ведущие к образованию эндотермичных оксидов азота:



Необходимые табличные данные:

	$\Delta \text{H}_{298}^0$ , кДж/моль
$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-242
$\text{N}_2\text{O}$	+82
$\text{NO}_{2(г)}$	+34

Из приведенных термодимических уравнений видно, что возможен самопроизвольный распад нитрата аммония (аммиачной селитры) с выделением энергии. При попытке нагреть небольшое количество нитрата аммония самопроизвольная реакция не начинается. Однако эта соль начнет разлагаться при нагревании, если к ней добавить катализатор – 5-8% по массе бихромата калия.

Возможно самопроизвольное разложение по другому механизму. Первый широко известный случай такого разложения произошел на складе химического завода в Оппау (Германия, 1921г.). При попытке раздробить слежавшуюся массу смеси нитрата и сульфата аммония небольшими зарядами динамита эта масса взорвалась (сдетонировала), в результате погибло около 1000 человек, были разрушены сотни зданий.

С тех пор произошло более 40 описанных в литературе крупных аварий, связанных с детонацией нитрата аммония.

Энтальпия реакции (2) как раз соответствует эмпирическому критерию возможности самопроизвольного устойчивого горения: в реакции должно выделяться около 1,5 кДж на грамм исходных веществ.

Проведем аналогичный расчет для хлората калия:



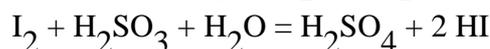
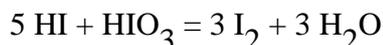
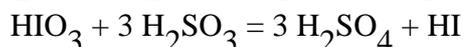
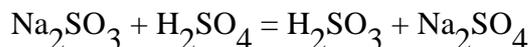
Чистый хлорат калия самопроизвольно не разлагается, однако смесь этой соли даже с небольшим количеством горючих веществ (фосфор, сера) чувствительна к трению и удару. Поэтому данная соль сейчас почти не применяется в пиротехнике, за исключением производства спичек.

<sup>29</sup>. Загорский В.В. Огни потешные (Фейерверк: история, теория, практика) М.: "Химия и жизнь - XXI век" 1997 г. - 64 с., илл.; Переиздание: М.: Школа имени А.Н.Колмогорова "Самообразование", 2000, - 64 с.; Интернет: <http://www.divicon.ru/~vova/rdt.html> <http://pyrotechnic.narod.ru/zanatie/zanatie.html>

Дополнение 2 к лекции 3  
**Колебательные реакции**

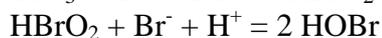
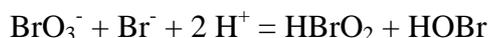
**Реакция Ландольта**

(нем. физхимик Ганс Генрих Ландольт (1831-1910))

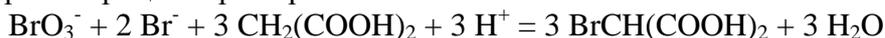


**Реакция Белоусова-Жаботинского**

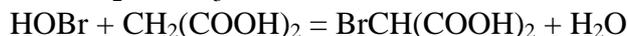
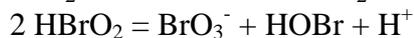
Б.П.Белоусов (1893-1970) (1951), А.М.Жаботинский



Суммарный процесс бромирования малоновой кислоты:



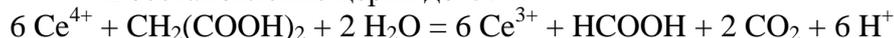
При малой концентрации бромид-иона:



Суммарный процесс окислительного бромирования:



Восстановление церия до  $\text{Ce}^{3+}$ :



Источник: Алиев Р., Шноль С.Э. Колебательные химические реакции

В: Современное естествознание: Энциклопедия в 10 т. – М.: Флинта: Наука, 1999-2000., т.1. Физическая химия. – 328 с., с.130-133

О реакции Белоусова-Жаботинского и колебательных реакциях вообще – можно также прочитать:

1. Вертигел А. История с колебаниями, “Химия и жизнь – XXI век”, № 2, 1998, стр.34-35

2. Шноль С.Э. “Знание – Сила”, 1994, № 3, с.62-71 или Интернет:  
[http://www.znanie-sila.ru/projects/issue\\_87.html](http://www.znanie-sila.ru/projects/issue_87.html)

### Дополнение 3 к лекции 3

#### *История термодинамики и кинетики*

В 1660 г. англ. Роберт **Бойль** (1627-1691) открыл зависимость объема воздуха от давления, независимо в 1676 г. те же результаты получил фр. Эдм **Мариотт** (1620-1684) физик, игумен монастыря, один из основателей Парижской АН.

В 1760-1762 гг шотл. Джозеф **Блэк** (1728-1799) ввел различие между количеством тепла и температурой, измерил теплоту плавления льда, ввел понятие “теплоемкость”. В 1848 г. У. Томсон ввел абсолютную шкалу температур.

В 1787 г. фр. Жак Александр Цезар **Шарль** (1746-1823) установил зависимость давления газа от температуры при постоянном объеме.

В 1802 г. фр. Жозеф Луи **Гей-Люссак** (1778-1850) установил связь давления и объема газа с температурой.

В 1824 г. фр. Никола Леонард Сади **Карно** (1796-1832) опубликовал сочинение “Размышления о движущей силе огня и о машинах, способных развить эту силу.” Доказал, что КПД тепловой машины определяется разностью температур нагревателя и холодильника :  $\text{КПД} = (T_1 - T_2)/T_1$ . Ввел понятие кругового и обратимого процессов, идеального цикла тепловых машин. Его идеи популяризовал в 1834 г. фр. Бенуа Поль Эмиль **Клапейрон** (1799-1864), изобразив в виде диаграмм в координатах P-V.

В 1840 г. рус. Герман Иванович **Гесс** (1802-1850) открыл основной закон термохимии (независимость  $\Delta Q$  от пути). Установил постоянство теплоты реакции нейтрализации.

В 1840 г. нем. врач Юлиус Роберт **Майер** (1814-1878) работал судовым врачом на рейсе из Европы на Яву. Он обратил внимание, что венозная кровь в тропиках светлее, чем в Германии, и сделал вывод, что в тропиках для поддержания той же температуры тела нужно меньше кислорода. Следовательно, теплота и работа могут взаимно превращаться. В 1842 г. Майер теоретически оценил механический эквивалент теплоты в 365 кгм (соврем. 427 кгм) [30].

В 1841-1843 г. владелец пивоваренного завода англ. Джеймс Прескотт **Джоуль** (1818-1889) определил тепловые эквиваленты электрического тока и механической работы.

До середины XIX века термодинамические понятия формировались в рамках идеи о носителе теплоты **теплороде** (автор гипотезы Галилей – 1613).

В 1798 г. получены экспериментальные данные против вещественной теории тепла (теплорода) – амер., англ. Бенджамин **Румфорд (Томпсон)** (1753-1814) наблюдал сверление пушек в мюнхенском арсенале и оценил количество выделяющейся при этом теплоты.

В 1880-1884 гг голл. Якоб Хендрик **Вант-Гофф** (1852-1911) изучил зависимость скорости хим. реакций от температуры.

В 1889 г швед Сванте Август **Аррениус** (1859-1927) ввел понятие энергии активации.

В 1931 г. англ. Ральф Говард Фаулер (1889-1944) сформулировал нулевой закон термодинамики.

---

<sup>30</sup>. “Мысль о законе сохранения энергии стала для него как бы религиозным откровением, и развитию и защите своей идеи он посвятил всю жизнь, вкладывая в это столько духовных и физических сил, что это привело его в психиатрическую больницу” – писал историк физики Марио Льюцци. Энциклопедия для детей. Т.17. Химия. – М.: Аванта+, 2000. – 640 с., с.106