



**В. А. Белоногов**  
**Г. У. Белоногова**

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**ПРОФИЛЬНАЯ  
ШКОЛА**



**10-11**  
**КЛАССЫ**

**В. А. Белоногов  
Г. У. Белоногова**



# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

---

**10–11 классы**

---

Учебное пособие  
для общеобразовательных  
организаций

3-е издание

Москва  
«Просвещение»  
2021

УДК 373.167.1:544+544(075.3)

12+

ББК 24.5я721

Б43

Серия «Профильная школа» основана в 2019 году

**Белоногов, Валерий Александрович.**

**Б43** Физическая химия. 10—11-е классы : учебное пособие для общеобразовательных организаций : [издание в pdf-формате] / В. А. Белоногов, Г. У. Белоногова. — 3-е изд. — Москва : Просвещение, 2021. — (Профильная школа). — 192 с. : ил.

ISBN 978-5-09-084735-3. — Текст : электронный.

Данный элективный курс рассчитан на учащихся 10—11 классов технологического и естественно-научного профилей обучения. Курс рассчитан на 34/68 часов (1 или 2 часа в неделю) и нацелен не только на профессиональное самоопределение старшеклассников, но также на углубление и обобщение знаний о химическом процессе, в частности о термодинамике, кинетике, состоянии равновесия и поверхностных явлениях. Более 50 % учебного времени отводится выполнению практических работ, часто метапредметного содержания, направленных на понимание закономерностей физической химии и отработку задач высокого уровня сложности. Идеи данных практических работ могут быть положены в основу проектов исследовательского характера.

УДК 373.167.1:544+544(075.3)

ББК 24.5я721

Учебное издание

Серия «Профильная школа»

**Белоногов Валерий Александрович**

**Белоногова Гульнара Ураловна**

**Физическая химия**

10—11 классы

Учебное пособие для общеобразовательных организаций

РЕДАКЦИЯ ХИМИИ

Руководитель проекта *С. А. Сладков*. Заведующий редакцией *Е. Г. Локотко*. Ответственный за выпуск *Т. Ю. Фролова*. Редактор *О. Р. Валединская*. Художественный редактор *А. В. Шербаков*. Художественное оформление и макет *Ю. В. Тигина*. Дизайн обложки *Л. И. Нуреева*. Техническое редактирование и компьютерная верстка *С. В. Китаевой*. Корректоры *Е. В. Барановская*, *И. А. Григалашвили*.

Подписано в печать . Формат 70 × 90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Гарнитура Школьная. Печать цифровая.  
Уч.-изд. л. 10,42. Тираж экз. Заказ № .

Акционерное общество «Издательство «Просвещение». Российская Федерация, 127473, г. Москва, ул. Краснопролетарская, д. 16, стр. 3, этаж 4, помещение I.

Предложения по оформлению и содержанию учебников —  
электронная почта «Горячей линии» — [fru@prosv.ru](mailto:fru@prosv.ru).

ISBN 978-5-09-084735-3

© Издательство «Просвещение», 2019

© Художественное оформление.

Издательство «Просвещение», 2019

Все права защищены

## Введение

Что самое интересное при изучении химии? Отвечая на этот вопрос, большинство старшеклассников и людей, давно закончивших учёбу, говорят: «Химический эксперимент». Действительно, химия — одна из немногих школьных дисциплин, позволяющих организовать эксперимент от минутной демонстрации до многодневного исследования.

Почти половина содержания предлагаемого пособия посвящена экспериментам. Они не требуют сложного оборудования, всё необходимое можно найти в любой школьной лаборатории.

В пособии много математических формул и преобразований. Это не случайно. Физическая химия опирается на физические теории, а физика немыслима без математики. Этого не стоит бояться: математические приёмы, используемые в пособии, не выходят за рамки школьного курса. В данном случае математика — полезный инструмент для решения химических (точнее, физико-химических) задач.

Ограниченный объём пособия predetermined выбор тем. Мы предлагаем темы, демонстрирующие два взаимно дополняющих подхода к изучению химических реакций — термодинамический и кинетический.

В химической термодинамике на основе сравнения некоторых свойств исходных веществ и предполагаемых продуктов реакции делаются выводы о *возможности и глубине протекания* процесса («Химическая термодинамика», «Химическое равновесие» и «Поверхностные явления»).

Химическая кинетика рассматривает механизм процесса, т. е. путь, которым исходные вещества превращаются в продукты, и его скорость («Химическая кинетика»).

Каждый параграф включает теоретический материал, примеры его практического использования, контрольные вопросы и упражнения для самостоятельной работы. Предлагается также практикум с подробным описанием проведения эксперимента и обработки результатов.

Пособие предназначено для школьников с хорошей физико-математической подготовкой, заинтересованных в расширении своего кругозора.

Кроме того, пособие будет полезно тем, кто любит экспериментировать и хочет проводить исследования, выходящие за рамки школьной программы по химии. Почти любую практическую работу, предлагаемую в пособии, можно превратить в серьёзное научное исследование. О некоторых направлениях такого превращения вы узнаете из описания практических работ.

Желаем успеха!

**Термодинамика** — один из разделов теоретической физики. Это наука о наиболее общих свойствах макроскопических систем, а также о способах передачи и превращения энергии в таких системах. Коротко её можно определить как науку о теплоте, работе и температуре.

Базис всей термодинамики составляют три основных закона (начала), с помощью которых может быть выведено любое её положение. Термодинамические начала — постулаты, т. е. утверждения, которые не могут быть логически выведены из других законов. Они являются обобщением экспериментальных данных, многократно подтверждались и ни разу не были опровергнуты всем опытом развития человечества.

Исторически возникновение термодинамики было связано с необходимостью разработки теории тепловой машины. Однако законы термодинамики носят общий характер, поэтому она успешно применяется в различных областях науки и техники. В частности, применение основных положений и приёмов термодинамики к описанию химических реакций и физико-химических явлений (фазовые переходы, процессы растворения и др.) привело к возникновению новой науки — **химической термодинамики**.

Химическая термодинамика позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических и физико-химических процессов, а также направление и предел их самопроизвольного протекания в заданных условиях.

Термодинамический расчёт позволяет заранее определить принципиальную невозможность протекания того или иного процесса и тем самым избежать попыток проведения опытов, которые будут обречены на неудачу. Так, в конце XIX в. были предприняты безуспешные попытки получения искусственных алмазов из графита. Лишь после термодинамического изучения равновесия в системе графит — алмаз удалось определить условия, при которых превращение графита в алмаз становится возможным. В настоящее время искусственные алмазы получают в больших количествах.

## §1

## Первый закон (начало) термодинамики



## Вспомните понятия

Закон сохранения и превращения энергии, внутренняя энергия, теплообмен, количество теплоты, изопроцессы, идеальный газ, уравнение Менделеева—Клапейрона.

Закон сохранения и превращения энергии, распространяющийся на тепловые явления, носит название первого закона термодинамики. Он определяет количественное соотношение между изменением внутренней энергии системы  $\Delta U$ , теплотой  $Q$  и работой  $W$ , совершаемой системой.

**Первый закон термодинамики** можно сформулировать следующим образом: *теплота, подведённая к системе, идёт на изменение внутренней энергии и на совершение системой работы.*

$$Q = \Delta U + W \quad (1.1)$$

Рассмотрим величины, входящие в уравнение первого закона термодинамики, и некоторые их свойства.

**Внутренняя энергия  $U$**  — это общий запас энергии системы, включающий энергию движения и взаимодействия атомов, молекул, ядер и электронов в атомах и т. п.

О внутренней энергии системы можно судить только при взаимодействии системы с окружающей средой.  $\Delta U$  есть изменение внутренней энергии в результате такого взаимодействия. Если система теряет энергию, то внутренняя энергия системы уменьшается:  $\Delta U < 0$ . В противном случае  $\Delta U > 0$ .

Рассмотрим некоторые свойства внутренней энергии. Из курса физики вам известно, что внутренняя энергия идеального одноатомного газа может быть рассчитана по уравнению

$$U = \frac{3}{2}nRT, \quad (1.2)$$

где  $n$  — количество вещества, моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314$  Дж/(моль · К));  $T$  — температура, К.

Предположим, система переходит из исходного состояния с температурой  $T_1$  в конечное  $T_2$  по двум различным «маршрутам»: не-

посредственно в результате прямого одностадийного перехода  $T_1 \xrightarrow{\Delta U_1} T_2$  (I); через промежуточные состояния (с температурами  $T_3$  и  $T_4$ )  $T_1 \xrightarrow{\Delta U_2} T_3 \xrightarrow{\Delta U_3} T_4 \xrightarrow{\Delta U_4} T_2$  (II). Рассчитаем изменение внутренней энергии для 1 моль вещества в результате этих переходов:

$$\Delta U_I = \Delta U_1 = \left( \frac{3}{2}RT_2 - \frac{3}{2}RT_1 \right) = U_2 - U_1$$

$$\begin{aligned} \Delta U_{II} = \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4 &= \left( \frac{3}{2}RT_3 - \frac{3}{2}RT_1 \right) + \left( \frac{3}{2}RT_4 - \frac{3}{2}RT_3 \right) + \\ &+ \left( \frac{3}{2}RT_2 - \frac{3}{2}RT_4 \right) = \left( \frac{3}{2}RT_2 - \frac{3}{2}RT_1 \right) = U_2 - U_1 \end{aligned}$$

В обоих случаях мы получили один и тот же результат:

$$\Delta U_I = \Delta U_{II} = U_2 - U_1$$

Изменение внутренней энергии *не зависит от пути* перехода из начального в конечное состояние и количества промежуточных состояний, а определяется только самими исходным и конечным значениями. Если в результате многостадийного перехода система возвращается в исходное состояние, то изменение её внутренней энергии будет равно нулю. Этими свойствами обладают так называемые *функции состояния*. Кроме внутренней энергии, известны и другие функции состояния. С ними мы познакомимся в дальнейшем. Аналогичными свойствами обладают также важнейшие термодинамические параметры, например давление  $p$ , объём  $V$ , температура  $T$ .

Можно сформулировать два основных свойства функций состояния:

- при переходе системы из одного равновесного состояния в другое изменение функции состояния не зависит от пути перехода, а определяется только исходным и конечным состояниями системы;
- если в результате серии переходов система вернулась в исходное состояние, то изменение функции состояния равно нулю.

Рассмотренный выше пример касался поведения идеального газа. Для реальных газов, жидкостей и твёрдых тел общий запас внутренней энергии в системе неизвестен. Однако с точки зрения термодинамики это несущественно, поскольку роль играет только та часть внутренней энергии, которая выделилась в окружающую среду или, наоборот, поглотилась из неё. Эта часть может быть легко определена.

Внутренняя энергия системы может меняться при её взаимодействии с окружающей средой. Существуют только две формы такого взаимодействия: *теплота* и *работа*.

**Теплота  $Q$**  — это форма передачи энергии между системой и окружающей средой за счёт разности температур.

Энергия передаётся от более нагретых тел к менее нагретым. На уровне микрочастиц теплота есть форма передачи энергии при столкновении хаотически движущихся молекул и атомов соприкасающихся тел. Процессы, в результате которых теплота выделяется системой в окружающую среду, называются *экзотермическими*. Для них  $Q < 0$ . Процессы, сопровождающиеся поглощением системой теплоты из окружающей среды, называются *эндотермическими*. Для них  $Q > 0$ .

**Работа  $W$**  — это форма передачи энергии между системой и окружающей средой, не связанная с разностью их температур.

Работа обусловлена действием системы против внешних сил, нарушивших равновесие. В термодинамике особую роль играет механическая работа  $W_{\text{мех}}$  или работа расширения—сжатия, связанная с изменением объёма системы под действием внешнего давления. На уровне микрочастиц работа есть форма передачи энергии за счёт упорядоченного поступательно движущегося потока большого числа частиц. Работу, совершаемую системой, будем считать положительной:  $W > 0$ . Работу, совершаемую окружающей средой над системой, — отрицательной:  $W < 0$ .

Теплота и работа не являются функциями состояния. Они характеризуют не систему, а процесс взаимодействия системы с окружающей средой при её переходе из одного состояния в другое. Они появляются с началом процесса, сопровождают его и перестают существовать с прекращением процесса. При отсутствии процесса теплота и работа отсутствуют. Их называют *функциями перехода*. Рассмотрим свойства функций перехода на примере механической работы  $W_{\text{мех}}$ , которая может быть рассчитана по уравнению

$$W_{\text{мех}} = p\Delta V,$$

где  $p$  — внешнее давление, нарушившее равновесие системы;  $\Delta V$  — изменение объёма системы при переходе в новое равновесное состояние.

В качестве объекта выберем идеальный газ, заключённый в цилиндре с подвижным поршнем (рис. 1.1).

При изменении внешнего давления  $p$  поршень перемещается вверх либо вниз в зависимости от того, уменьшается или увеличи-

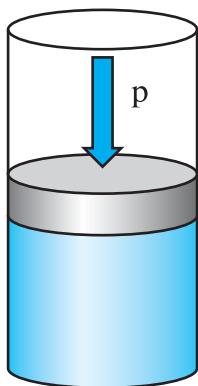


Рис. 1.1. Модель для расчёта механической работы системы

вается давление. Предположим, внешнее давление  $p_1$  создаётся весом гири. При этом в состоянии равновесия система занимает объём  $V_1$  (состояние 1, рис. 1.2, а). Если мы уберём гирю, внешнее давление резко уменьшится, предположим, до  $p_2$ . В ответ система расширится, увеличив объём до  $V_2$  (состояние 2, рис. 1.2, а). При этом система совершит работу

$$W_{\text{мех}} = p_2(V_2 - V_1) \quad (1.3)$$

В координатах  $p - V$  эта работа равна площади прямоугольника со сторонами  $p_2$  и  $(V_2 - V_1)$  (см. рис. 1.2, а).

Проведём переход из состояния 1 в состояние 2 иначе: вместо одной гири возьмём две той же суммарной массы. При удалении первой гири давление уменьшится вдвое, предположим, до  $p_3$ . В ответ система расширится, увеличив объём до  $V_3$  (состояние 3, рис. 1.2, б). При этом система совершит работу

$$W_{\text{мех1}} = p_3(V_3 - V_1),$$

равную площади прямоугольника со сторонами  $p_3$  и  $(V_3 - V_1)$  (рис. 1.2, б). При удалении второй гири давление уменьшится до  $p_2$ . В ответ система расширится до  $V_2$  (состояние 2, рис. 1.2, б). При этом система совершит работу

$$W_{\text{мех2}} = p_2(V_2 - V_3)$$

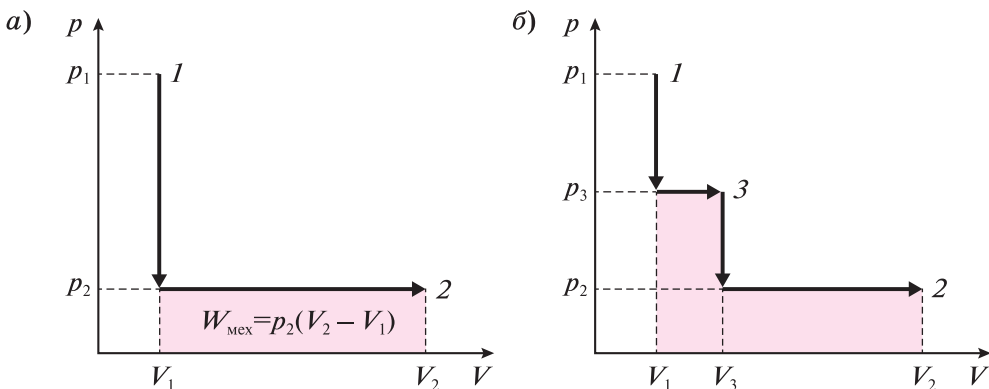


Рис. 1.2. Механическая работа, совершаемая идеальным газом в одностадийном (а) и двухстадийном (б) процессах изотермического расширения

В координатах  $p$ — $V$  эта работа равна площади прямоугольника со сторонами  $p_2$  и  $(V_2 - V_3)$  (см. рис. 1.2, б).

Общая работа, совершённая газом в результате такого двухстадийного процесса, будет равна

$$W_{\text{мех}} = W_{\text{мех1}} + W_{\text{мех2}} = p_3(V_3 - V_1) + p_2(V_2 - V_1) \quad (1.4)$$

Сравнивая уравнения (1.3) и (1.4), а также рисунки 1.2, а и 1.2, б, можно сделать вывод: работа зависит от пути, по которому система переходит от исходного состояния в конечное. Аналогично можно показать, что в циклическом процессе, в результате которого система вернётся в исходное состояние, суммарная работа не будет равна нулю.

Сформулируем свойства функций перехода ( $Q$  и  $W$ ):

- при переходе системы из одного равновесного состояния в другое функция перехода зависит от пути процесса (не определяется только исходным и конечным состояниями системы);
- если в результате серии переходов система вернулась в исходное состояние, то функция перехода не равна нулю.

Следовательно, *теплота и работа могут быть рассчитаны только после того, как был определён маршрут перехода системы из одного равновесного состояния в другое.* На практике при рассмотрении химических реакций и физико-химических процессов это затруднение успешно преодолевается.

Химические реакции проводят либо в изобарных ( $p = \text{const}$ ), либо в изохорных ( $V = \text{const}$ ) условиях. Если реакция протекает в негерметичных реакторах (пробирки, колбы и т. д.), *когда внешнее давление практически не меняется и равно атмосферному, то это изобарные условия.* Иногда реакции проводят в герметичных толстостенных реакторах — автоклавах. В этом случае условия изохорные. Рассмотрим первый закон термодинамики применительно к этим условиям.

Предварительно примем, что имеет место только механическая работа  $W_{\text{мех}} = p\Delta V$ . Тогда уравнение (1.1) примет вид

$$Q = \Delta U + p\Delta V \quad (1.5)$$

1. *Изохорный процесс* ( $V = \text{const}$ ). При постоянном объёме  $\Delta V = 0$ , значит, механическая работа  $W_{\text{мех}} = p\Delta V = 0$ . Уравнение (1.5) примет вид

$$Q_V = \Delta U, \quad (1.6)$$

где нижний индекс  $V$  указывает на изохорные условия.

Как видно из уравнения (1.6), в изохорном процессе вся теплота, сообщённая системе, полностью расходуется на увеличение внутренней энергии системы.

Уравнение (1.6) позволяет сделать ещё один важный вывод: в изохорном процессе теплота приобретает свойства функции состояния, т. е. перестаёт зависеть от пути процесса, а определяется только исходным и конечным состояниями системы. Эта особенность изохорных условий позволяет рассчитывать теплоту, выделяемую или поглощаемую в ходе химической реакции, рассматривая её как функцию состояния.

2. *Изобарный процесс* ( $p = \text{const}$ ). Учитывая, что  $\Delta U = U_2 - U_1$  и  $\Delta V = V_2 - V_1$ , уравнение (1.5) можно переписать так:

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Внутренняя энергия  $U$  является функцией состояния,  $p$  и  $V$  также обладают свойствами функции состояния. Следовательно, выражение  $(U + pV)$  также будет обладать свойствами функции состояния. Введя обозначение  $H = U + pV$ , получим

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.7)$$

Новую функцию состояния  $H = U + pV$  называют *энтальпией*. Таким образом, в изобарном процессе теплота, сообщённая системе, расходуется на изменение энтальпии.

Кроме того, уравнение (1.7) позволяет сделать ещё один вывод: в изобарном процессе теплота тоже приобретает свойства функции состояния. Эта особенность изобарных условий также позволяет рассчитывать теплоту, выделяемую или поглощаемую в ходе химической реакции, рассматривая её как функцию состояния. Наконец, уравнение (1.7) позволяет выяснить физический смысл энтальпии: изменение энтальпии есть теплота, выделенная или поглощённая системой в изобарном процессе.



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Приведите формулировку первого начала термодинамики и напишите его математическое выражение. Укажите, какие величины, входящие в это уравнение, зависят от пути процесса.
2. Дайте определения теплоты, работы, внутренней энергии, энтальпии.
3. Сформулируйте первый закон термодинамики для изохорного и изобарного процессов.
4. Известно, что теплота в общем виде не является функцией состояния. Докажите, что  $Q_p$  и  $Q_V$  — функции состояния.

5. Кислород массой 32 г находится в герметичном сосуде под давлением  $10^5$  Па при температуре  $17^\circ\text{C}$ . После нагревания давление в сосуде увеличилось в 2 раза. Найдите: а) объём сосуда; б) температуру, до которой нагрели газ; в) теплоту, сообщённую газу. При расчётах примите, что кислород является идеальным двухатомным газом, внутренняя энергия которого может быть рассчитана по уравнению  $U = \frac{5}{2}nRT$ .

### ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Первый закон термодинамики:** теплота, подведённая к системе, идёт на изменение внутренней энергии и на совершение системой работы:

$$Q = \Delta U + W$$

- **Внутренняя энергия  $U$**  — это общий запас энергии системы, включающий энергию движения и взаимодействия атомов, молекул, ядер и электронов в атомах и т. п.
- **Свойства функций состояния:** при переходе системы из одного равновесного состояния в другое изменение функции состояния не зависит от пути перехода, а определяется только исходным и конечным состояниями системы.
- **Теплота  $Q$**  — это форма передачи энергии между системой и окружающей средой за счёт разности температур.
- **Работа  $W$**  — это форма передачи энергии между системой и окружающей средой, не связанная с разностью их температур.
- **Свойства функций перехода:** при переходе системы из одного равновесного состояния в другое функция перехода зависит от пути перехода (не определяется только исходным и конечным состояниями системы).
- **Теплота и работа** — это функции перехода.
- **Теплота и работа** могут быть рассчитаны только после того, как определён маршрут перехода системы из одного равновесного состояния в другое.
- В изохорном и изобарном процессах **теплота** приобретает свойства функции состояния, т. е. перестаёт зависеть от пути процесса, а определяется только исходным и конечным состояниями системы.
- **Энтальпия  $H$**  — это функция, связанная с внутренней энергией выражением  $H = U + pV$ .
- **Внутренняя энергия  $U$  и энтальпия  $H$**  — это функции состояния.
- **Изменение энтальпии** есть теплота, выделенная или поглощённая системой в изобарном процессе.

## §2

## Термохимия. Закон Гесса

Важнейшим приложением первого закона термодинамики в науке является термохимия.

**Термохимия** изучает тепловые эффекты химических реакций. Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Из первого закона термодинамики следует, что при постоянном объёме или постоянном давлении теплота становится функцией состояния, т. е. перестаёт зависеть от пути проведения процесса, а определяется только исходным и конечным состояниями. При постоянном объёме теплота равна изменению внутренней энергии:

$$Q_V = \Delta U,$$

а при постоянном давлении — изменению энтальпии:

$$Q_p = \Delta H$$

Эти уравнения применительно к химическим реакциям составляют суть закона Гесса, открытого учёным в 1840 г. на основе экспериментального измерения тепловых эффектов. *Тепловой эффект химической реакции в изобарных или изохорных условиях определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути процесса.*

При этом необходимо уточнить, что *тепловым эффектом химической реакции* называют количество теплоты, выделенное или поглощённое при протекании химической реакции в следующих условиях:

- 1) отсутствие всех других видов работ, кроме работы расширения;
- 2) постоянство давления или объёма ( $p = \text{const}$  или  $V = \text{const}$ );
- 3) равенство температуры исходных веществ и продуктов реакции ( $T_{\text{исх}} = T_{\text{прод}}$ ).

Тепловые эффекты  $\Delta H$  и  $\Delta U$  взаимосвязаны. Зная тепловой эффект при постоянном давлении ( $\Delta H$ ), можно легко вычислить тепловой эффект при постоянном объёме ( $\Delta U$ ) и наоборот. Для процесса, протекающего при постоянном давлении,

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (1.8)$$

Если в реакции участвуют только жидкие или твёрдые вещества, можно считать, что изменение объёма будет ничтожно. В результате можно принять

$$\Delta H \approx \Delta U \quad (1.9)$$

Если в реакции участвуют только газообразные вещества, то величину  $p\Delta V$  можно выразить из уравнения Менделеева—Клапейрона, приняв, что газ является идеальным:

$$p\Delta V = \Delta nRT, \quad (1.10)$$

где  $\Delta n$  — разность между суммой стехиометрических коэффициентов продуктов реакции и аналогичной суммой исходных веществ.

С учётом (1.10) уравнение (1.8) можно переписать в виде

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad (1.11)$$

В случае реакций, протекающих с участием веществ, находящихся как в газообразном, так и в жидком или твёрдом состоянии, в расчётах по уравнению (1.11) в величину  $\Delta n$  не включают стехиометрические коэффициенты твёрдых и жидких веществ.

Изобарные условия проведения химических реакций используются гораздо чаще, чем изохорные. Поэтому основные закономерности термодинамики ниже рассмотрены на примерах реакций в изобарных условиях с обозначением теплового эффекта  $\Delta H$ . Однако эти закономерности справедливы и для изохорных условий.

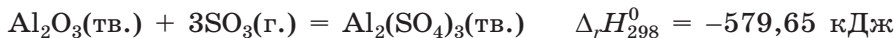
При составлении *термохимического уравнения химической реакции* в нём приводится дополнительная информация.

1) Агрегатное состояние участников реакции справа от формулы соответствующего вещества:

- (к.) или (тв.) — кристаллическое или твёрдое (в случае наличия у вещества аллотропных модификаций указывается модификация, участвующая в данной реакции, например, для углерода — графит или алмаз);
- (ж.) — жидкое;
- (г.) — газообразное;
- (р.) — раствор.

2) Справа от уравнения указывается тепловой эффект реакции:  $\Delta H$ , если реакция протекает в изобарных условиях, и  $\Delta U$ , если в изохорных.

Например:



Индексы, сопровождающие тепловой эффект, означают следующее:  $r$  — от англ. *reaction* — реакция; 0 и 298 (температура в кельвинах, при которой находились реагенты и продукты реакции) указывают на то, что все вещества взяты в стандартном состоянии. Это состояние чистого вещества при давлении 1 атм ( $1,0133 \cdot 10^5$  Па), причём газообразные участники реакции находят-

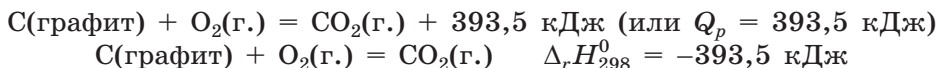
ся в гипотетическом состоянии идеального газа. Если  $\Delta H < 0$ , то энтальпия системы уменьшается, теплота в ходе реакции выделяется. Такие реакции называются *экзотермическими*. Если же  $\Delta H > 0$ , то энтальпия системы растёт, теплота поглощается. Такие реакции называются *эндотермическими*. Иногда, если агрегатное состояние вещества очевидно, его могут не указывать. Например, ясно, что водород в условиях, близких к стандартным, находится в газообразном состоянии.



## Историческая справка

Исторически закон Гесса был сформулирован раньше, чем был открыт первый закон термодинамики. В результате сложились и до сих пор параллельно используются термохимическая и термодинамическая формы записи термохимических уравнений реакции. В этих формах приняты противоположные системы знаков тепловых эффектов.

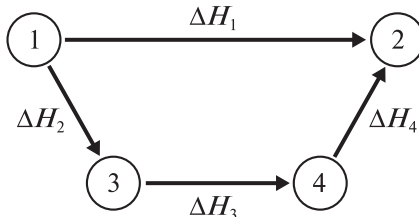
Так, термохимическое уравнение экзотермической реакции горения углерода ( $p, T = \text{const}$ ) в термохимической и термодинамической форме будет соответственно иметь вид



ИЮПАК рекомендует применять термодинамическую форму записи термохимических уравнений. Тем не менее термохимическая форма ещё достаточно широко используется в некоторых школьных учебниках по общей химии и сохранилась в книгах по термохимии прежних лет издания.

Закон Гесса можно проиллюстрировать следующей схемой (термохимическим циклом, схема 1.1):

Схема 1.1



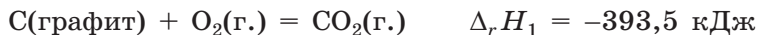
Предположим, исходные вещества, обозначенные цифрой 1, могут быть превращены в продукты, обозначенные цифрой 2, в результате проведения одностадийного процесса с тепловым эффектом  $\Delta H_1$ . Это

же превращение можно провести в три стадии с образованием промежуточных продуктов, обозначенных цифрами 3 и 4, с тепловыми эффектами каждой стадии  $\Delta H_2$ ,  $\Delta H_3$  и  $\Delta H_4$ . По закону Гесса

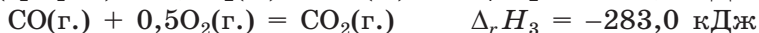
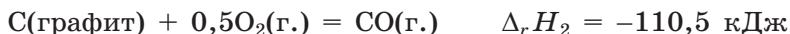
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

Таким образом, зная любые три тепловых эффекта рассмотренной схемы, четвёртый можно легко рассчитать, например:  $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_4$ .

С помощью закона Гесса можно определить тепловые эффекты реакций, которые невозможно измерить экспериментально. Рассмотрим процесс образования углекислого газа. Его можно рассматривать как результат одностадийного процесса взаимодействия графита и кислорода:

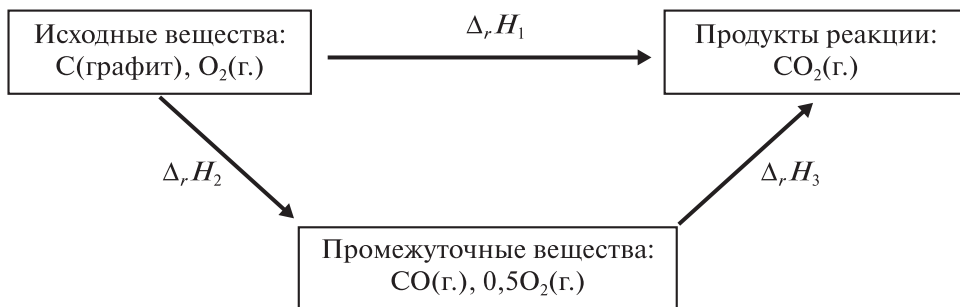


или как результат двустадийного процесса, протекающего через образование промежуточного продукта — оксида углерода(II):



Составим термохимический цикл (схема 1.2):

Схема 1.2



Тепловые эффекты образования  $\text{CO}_2$  ( $\Delta_r H_1$ ) и горения  $\text{CO}$  ( $\Delta_r H_3$ ) могут быть определены экспериментально. Тепловой эффект образования  $\text{CO}$  ( $\Delta_r H_2$ ) измерить невозможно из-за неоднозначности протекания этой стадии (наряду с  $\text{CO}$  одновременно образуется  $\text{CO}_2$ ). Однако его легко можно рассчитать, используя закон Гесса:

$$\Delta_r H_1 = \Delta_r H_2 + \Delta_r H_3$$

Отсюда  $\Delta_r H_2 = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_3 = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ кДж}$ .

$\Delta_r H_2 < 0$ , т. е. реакция образования оксида углерода(II) экзотермическая, протекает с выделением теплоты.

Кроме рассмотренного метода составления термохимических циклов, закон Гесса можно использовать иначе: с уравнениями реакций можно проводить простейшие математические операции — складывать их, вычитать, умножать на коэффициенты. Цель этой процедуры — получить путём такого комбинирования реакцию, тепловой эффект которой неизвестен.

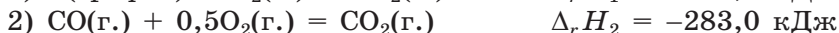
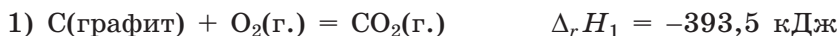
При комбинировании термохимических уравнений необходимо помнить следующее:

1. При сложении термохимических уравнений левая часть первого уравнения складывается с левой частью второго уравнения, правая часть первого — с правой частью второго. Тепловые эффекты при этом также суммируются.

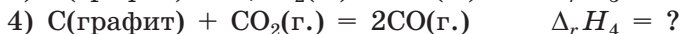
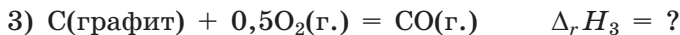
2. При умножении уравнения реакции на какой-нибудь множитель все стехиометрические коэффициенты уравнения, а также тепловой эффект реакции умножаются на этот множитель.

3. При умножении на  $-1$  стехиометрическое уравнение «разворачивается», т. е. реагенты и продукты реакции меняются местами. Тепловой эффект при этом меняет знак на противоположный. Рассмотрим использование этого метода на примере.

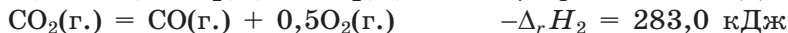
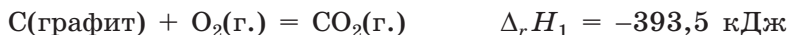
Известно:



Найти тепловые эффекты следующих реакций:



Уравнение реакции (3) можно получить в результате следующей комбинации уравнений реакций (1) и (2):



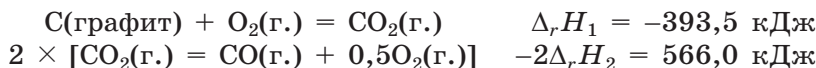
Первое уравнение мы использовали в неизменном виде, второе умножили на  $-1$ . В результате сложения такой комбинации уравнений по 1 моль  $\text{CO}_2$  и по 0,5 моль  $\text{O}_2$  сократятся и получится искомое уравнение:



Найдём энтальпию этой реакции:  $\Delta_r H_3 = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 = -393,5 + 283,0 = -110,5 \text{ кДж}$ .

Обратите внимание, мы ожидаемо получили такой же результат, как и при использовании термохимического цикла, что говорит о равнозначности обоих методов.

Уравнение реакции (4) получится в результате следующей комбинации:



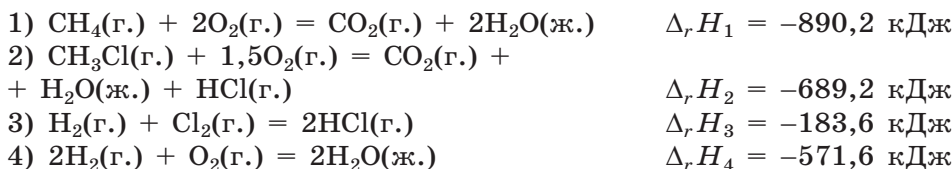
В итоге получим искомое уравнение реакции:



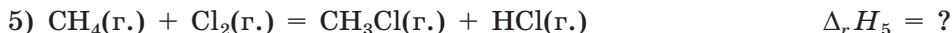
и её тепловой эффект:  $\Delta_r H_4 = \Delta_r H_1 + 2\Delta_r H_2 = -393,5 + 566,0 = 172,5$  кДж. Реакция (4) эндотермическая, так как  $\Delta_r H_4 > 0$ .

Метод комбинирования реакций более универсальный, так как термохимические циклы иногда получаются слишком сложными и их использование становится затруднительным. Рассмотрим ещё один пример.

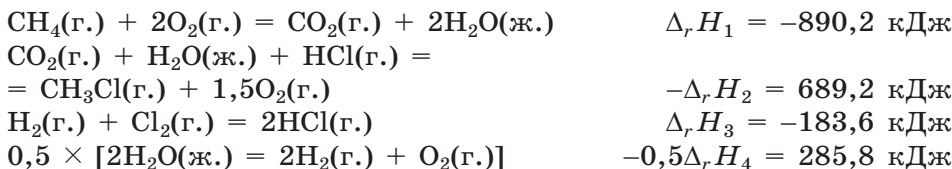
Дано:



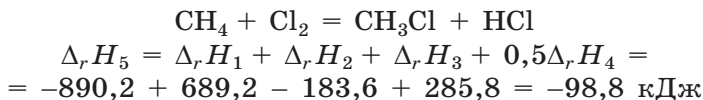
Найти тепловой эффект следующей реакции:



Искомое уравнение реакции может быть получено в результате следующей комбинации исходных уравнений реакций:



После сложения этих уравнений и сокращений получим:



Мы выяснили, что реакция хлорирования метана с образованием хлорметана является экзотермической. Экспериментально тепловой эффект этой реакции измерить невозможно, поскольку при хлорировании алканов образуется смесь хлорпроизводных с различной степенью замещения.

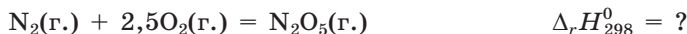


Контрольные вопросы и упражнения

1. Что изучает термохимия? Каково соотношение термодинамической и термохимической форм представления тепловых эффектов?
2. Объясните, почему в термохимических уравнениях указывается агрегатное состояние реагентов и продуктов реакции.
3. Установите соотношение тепловых эффектов изохорного ( $\Delta U$ ) и изобарного ( $\Delta H$ ) процессов.
4. Для реакции  $\text{CaCO}_3(\text{тв.}) = \text{CaO}(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$ , протекающей при 1000 К,  $\Delta_r H_{1000}^0 = 169,0$  кДж. Рассчитайте изменение внутренней энергии.
5. Как соотносятся тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов для реакций с участием только жидких или твёрдых веществ?
6. Могут ли быть равны тепловые эффекты изохорного и изобарного процессов для химических реакций с участием газов? Ответ поясните на примере реакции



7. Сформулируйте и проиллюстрируйте примером закон Гесса.
8. Рассчитайте тепловой эффект реакции



на основании следующих данных:

- |   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1) $2\text{NO}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{NO}_2(\text{г.})$            | $\Delta_r H_1^0 = -114,2$ кДж |
| 2) $4\text{NO}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{N}_2\text{O}_5(\text{г.})$ | $\Delta_r H_2^0 = -110,2$ кДж |
| 3) $\text{N}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.}) = 2\text{NO}(\text{г.})$              | $\Delta_r H_3^0 = 182,6$ кДж  |

9. Сделайте презентацию о жизни и научной деятельности Г. И. Гесса.

ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Термохимия** изучает тепловые эффекты химических реакций.
- **Закон Гесса:** тепловой эффект реакции в изобарных или изохорных условиях определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от пути процесса.
- Тепловые эффекты в изобарных и изохорных условиях связаны соотношением

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

Если в реакции участвуют только жидкие или твёрдые вещества, можно принять

$$\Delta H \approx \Delta U$$

Если в реакции участвуют газообразные вещества, то можно использовать уравнение

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT,$$

где  $\Delta n$  — разность между суммой стехиометрических коэффициентов газообразных продуктов реакции и реагентов.

## §3

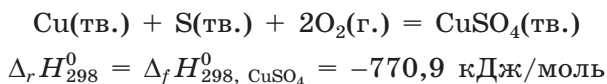
## Следствия из закона Гесса

Для расчёта тепловых эффектов реакций большое практическое значение имеют следствия из закона Гесса, которые позволяют формально упростить расчёт теплового эффекта, заменив довольно трудоёмкое составление индивидуального для каждой реакции термохимического цикла или комбинации стандартным набором алгебраических операций.

**Первое следствие.** *Тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов.*

При этом **стандартной энтальпией образования вещества** ( $\Delta_f H_{298}^0$ ) (индекс  $f$  — от англ. *formation* — образование) называют тепловой эффект реакции образования 1 моль данного вещества из соответствующего количества простых веществ, находящихся в стандартных условиях.

Например, энтальпией образования  $\text{CuSO}_4$  будет тепловой эффект следующей реакции:



Энтальпия образования вещества имеет размерность кДж/моль. Энтальпии образования простых веществ, находящихся в их наиболее устойчивых аллотропных модификациях, в стандартных условиях принято считать равными нулю. Стандартные энтальпии образования веществ приводятся в справочниках термодинамических величин.

Так, в соответствии с первым следствием из закона Гесса для гипотетической реакции

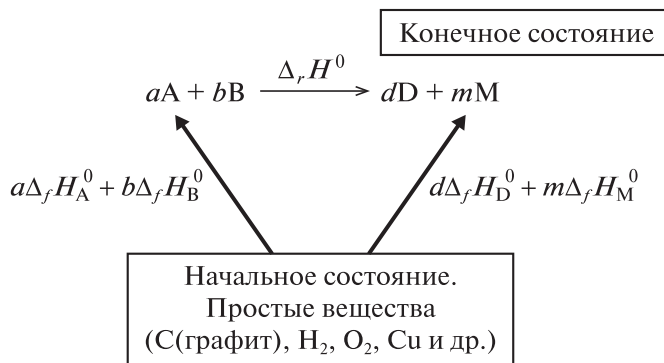


тепловой эффект может быть рассчитан по уравнению

$$\Delta_r H_{298}^0 = (d\Delta_f H_{298}^0 \text{ D} + m\Delta_f H_{298}^0 \text{ M}) - (a\Delta_f H_{298}^0 \text{ A} + b\Delta_f H_{298}^0 \text{ B})$$

Это следствие, как и другие следствия из закона Гесса, может быть выведено. Составим следующий термохимический цикл (схема 1.3):

Схема 1.3



Приведённый цикл показывает, что из начального состояния, которому соответствуют простые вещества, в конечное состояние, соответствующее продуктам реакции D и M, можно перейти двумя путями: получая продукты реакции непосредственно из простых веществ или через две последовательные стадии: стадию образования исходных веществ A и B из простых веществ и стадию химической реакции превращения исходных веществ A и B в продукты D и M.

Применяя закон Гесса, запишем следующее уравнение:

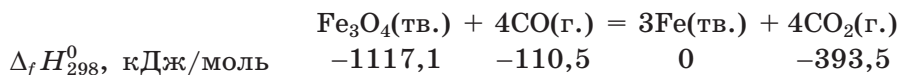
$$a\Delta_f H_A^0 + b\Delta_f H_B^0 + \Delta_r H^0 = d\Delta_f H_D^0 + m\Delta_f H_M^0$$

Откуда

$$\Delta_r H^0 = (d\Delta_f H_D^0 + m\Delta_f H_M^0) - (a\Delta_f H_A^0 + b\Delta_f H_B^0)$$

Что и требовалось доказать.

Для примера рассмотрим расчёт теплового эффекта реакции.



Справочные значения стандартных энтальпий образования веществ —участников реакции приведены под формулами веществ. Согласно первому следствию из закона Гесса стандартная энтальпия данной реакции

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_{298}^0 &= (3\Delta_f H_{298}^0 \text{ Fe} + 4\Delta_f H_{298}^0 \text{ CO}_2) - (\Delta_f H_{298}^0 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 4\Delta_f H_{298}^0 \text{ CO}) = \\
 &= 3 \cdot 0 + 4 \cdot (-393,5) - (-1117,1) - (-110,5) = -14,9 \text{ кДж}
 \end{aligned}$$

$\Delta_r H_{298}^0 < 0$ , следовательно, данная реакция является экзотермической.

**Второе следствие.** Тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов реакции с учётом стехиометрических коэффициентов.

**Стандартной энтальпией сгорания вещества** ( $\Delta_c H_{298}^0$ ) (индекс *c* — от англ. *combustion* — горение) называют тепловой эффект реакции окисления 1 моль вещества кислородом с образованием соответствующих продуктов в стандартных условиях.

Так, для гипотетической реакции



тепловой эффект в соответствии со вторым следствием из закона Гесса может быть рассчитан по уравнению

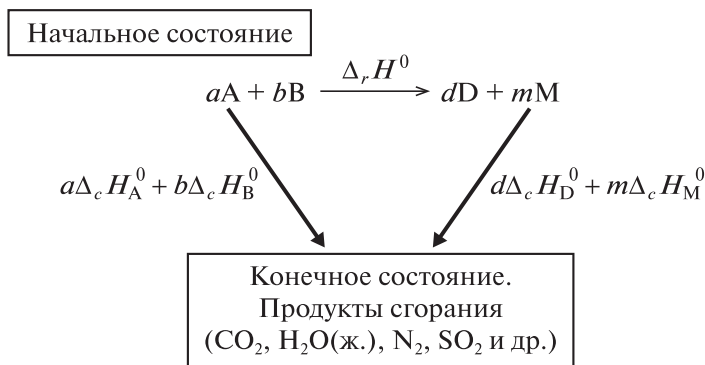
$$\Delta_r H_{298}^0 = (a\Delta_c H_{298 A}^0 + b\Delta_c H_{298 B}^0) - (d\Delta_c H_{298 D}^0 + m\Delta_c H_{298 M}^0)$$

Что касается энтальпии сгорания, то обычно эта величина определяется для органических соединений, поскольку многие неорганические вещества не горят. Для углеводов продуктами сгорания являются газообразный диоксид углерода и жидкая вода. Вид и агрегатное состояние других продуктов реакции оговариваются специально (так, азот окисляется до  $N_2$ , сера — до  $SO_2$ , галогены — до газообразного галогеноводорода, например  $HCl(g)$ ).

По определению, стандартная энтальпия сгорания кислорода, воды, диоксида углерода, других высших оксидов и негорючих веществ равна нулю. Стандартные энтальпии сгорания определены для многих веществ и приводятся в справочниках термодинамических величин.

Второе следствие можно вывести на основе следующего термохимического цикла (схема 1.4):

Схема 1.4



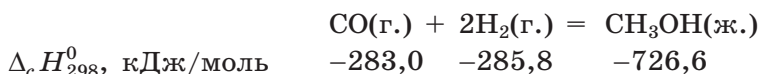
Согласно закону Гесса

$$a\Delta_c H_A^0 + b\Delta_c H_B^0 = \Delta_r H^0 + d\Delta_c H_D^0 + m\Delta_c H_M^0$$

Откуда

$$\Delta_r H^0 = (a\Delta_c H_A^0 + b\Delta_c H_B^0) - (d\Delta_c H_D^0 + m\Delta_c H_M^0)$$

В качестве примера вычислим стандартную энтальпию реакции синтеза метанола с использованием стандартных энтальпий сгорания веществ — участников реакции (приведены под формулами веществ).



В соответствии со вторым следствием из закона Гесса тепловой эффект данной реакции

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_c H_{298}^0 \text{CO} + 2\Delta_c H_{298}^0 \text{H}_2 - \Delta_r H_{298}^0 \text{CH}_3\text{OH} =$$

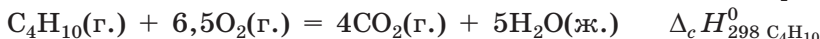
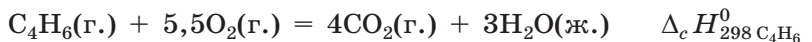
$$= -283,0 + 2(-285,8) - (-726,6) = -128,0 \text{ кДж}$$

$\Delta_r H_{298}^0 < 0$ , следовательно, данная реакция является экзотермической.

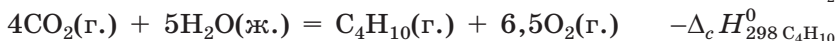
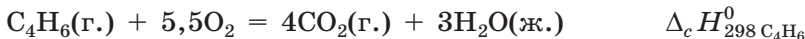
Это следствие можно доказать иначе, комбинируя уравнения реакций сгорания веществ — участников реакции. Для примера рассмотрим реакцию гидрирования бутадиена:



Составим термохимические уравнения сгорания участников реакции:



Искомое уравнение можно получить в результате следующей комбинации исходных уравнений реакций:



После сложения этих уравнений и сокращений получим уравнение искомой реакции



и её тепловой эффект, выраженный через энтальпии сгорания веществ-участников:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_c H_{298}^0 \text{C}_4\text{H}_6 + 2\Delta_c H_{298}^0 \text{H}_2 - \Delta_c H_{298}^0 \text{C}_4\text{H}_{10}$$

Что и требовалось доказать.



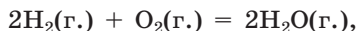
### Контрольные вопросы и упражнения

1. Что понимают под стандартной энтальпией образования вещества? Приведите уравнение реакции, тепловой эффект которой соответствует энтальпии образования сульфата алюминия.
2. Что понимают под стандартной энтальпией сгорания вещества? Приведите уравнение реакции, тепловой эффект которой соответствует энтальпии сгорания изопропана.
3. Приведите формулировку следствий закона Гесса по определению тепловых эффектов реакций через энтальпии образования и сгорания веществ — участников реакции.
4. Тепловой эффект реакции, в которой участвуют только газообразные вещества, может быть выражен через энергию химических связей, разрывающихся у исходных веществ и образующихся у продуктов реакции. Считая, что энергия химической связи есть тепловой эффект процесса разрыва одного моля соответствующих связей, например:

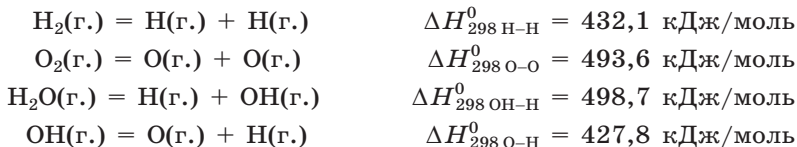


получите выражение и сформулируйте соответствующее следствие, позволяющее рассчитать тепловой эффект реакции на основе энергий химических связей в исходных веществах и продуктах реакции.

5. Используя полученное в задании 4 выражение, рассчитайте тепловой эффект реакции



используя справочные данные по энергиям соответствующих связей:



Сравните полученное значение с тепловым эффектом этой реакции, рассчитанным иначе, например на основе энтальпий образования веществ.

6. В двигателях внутреннего сгорания теплота выделяется в результате сгорания топливной смеси, представляющей собой смесь паров топлива и воздуха, взятых в эквивалентных объёмах. Двигатели самых мощных на планете автомобилей — драгстеров работают на нитрометане, кото-

рый является и топливом, и окислителем. Реакция протекает в соответствии с уравнением



Сравните теплоту, выделяемую при сгорании традиционной топливной смеси бензин—воздух и разложении нитрометана. При расчётах примите, что бензин — октан  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ; содержание кислорода в воздухе 20%; исходные вещества и продукты реакций находятся при температуре 298 К; все газы являются идеальными. Справочные данные по энтальпиям образования веществ, участвующих в данных реакциях, приведены в таблице:

Вещество	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{г.})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$	$\text{CO}_2(\text{г.})$	$\text{CH}_3\text{NO}_2(\text{г.})$	$\text{H}_2(\text{г.})$	$\text{N}_2(\text{г.})$	$\text{O}_2(\text{г.})$
$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	208,45	-241,82	-393,51	-86,6	0	0	0

## ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Первое следствие из закона Гесса:** тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов.
- **Стандартной энтальпией образования вещества** ( $\Delta_f H_{298}^0$ ) называют тепловой эффект реакции образования одного моля данного вещества из соответствующего количества простых веществ, находящихся в стандартных условиях.
- **Второе следствие из закона Гесса:** тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы энтальпий сгорания продуктов реакции с учётом стехиометрических коэффициентов.
- **Стандартной энтальпией сгорания вещества** ( $\Delta_c H_{298}^0$ ) называют тепловой эффект реакции окисления 1 моль вещества кислородом с образованием соответствующих продуктов в стандартных условиях.

## §4

Зависимость теплового эффекта от температуры.  
Уравнение Кирхгофа

## Вспомните понятия

Удельная теплоёмкость вещества, интеграл, первообразная, свойства определённых интегралов, формула Ньютона—Лейбница.

Используя справочные данные по энтальпиям образования ( $\Delta_f H_{298}^0$ ) или сгорания ( $\Delta_c H_{298}^0$ ) веществ, можно рассчитать тепловые эффекты большого числа реакций. Однако эти расчёты будут относиться только к температуре 298 К. В производственных условиях многие химические процессы проводят при повышенных температурах (например, при синтезе аммиака из простых веществ  $T = 723 - 773$  К). Возникает необходимость вычислять тепловой эффект в этих условиях. Зависимость теплового эффекта химического процесса от температуры выражается **законом Кирхгофа**, который может быть сформулирован следующим образом:

Температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоёмкости системы, происходящему в результате процесса.

Математически этот закон выражается уравнением Кирхгофа:

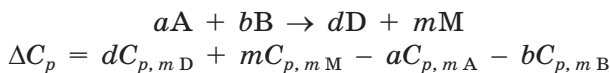
$$\frac{d(\Delta_r H_T^0)}{dT} = \Delta C_p, \quad (1.12)$$

где  $\Delta C_p$  — изменение изобарной теплоёмкости системы в результате реакции.

Из курса физики вы знакомы с удельной теплоёмкостью вещества ( $C$ ), которая равна теплоте, необходимой для нагревания единицы массы вещества на 1 градус. В химии чаще используют **молярную теплоёмкость вещества ( $C_m$ )**, равную теплоте, необходимой для нагрева 1 моль вещества на 1 градус. Кроме того, различают изохорную ( $C_{V_m}$ ) и изобарную ( $C_{p_m}$ ) теплоёмкости, относящиеся к изохорным и изобарным условиям соответственно. Молярная теплоёмкость имеет размерность Дж/(моль · К).

Величина  $\Delta C_p$  равна сумме изобарных молярных теплоёмкостей продуктов реакции за вычетом суммы изобарных молярных тепло-

ёмкостей исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов. Так, для гипотетической реакции



В уравнении (1.12) величина  $\Delta C_p$  играет роль температурного коэффициента в зависимости  $\Delta_r H_T^0$  от температуры: она представляет собой изменение энтальпии реакции при изменении температуры на 1 градус.

Для практического применения уравнение (1.12) интегрируют в температурном интервале  $298 - T$  и используют уравнение Кирхгофа в интегральной форме:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (1.13)$$

$\Delta_r H_{298}^0$  легко вычислить по следствиям из закона Гесса. Для расчёта  $\Delta_r H_T^0$  необходимо знать вид функции  $\Delta C_p = f(T)$ , т. е. иметь формулы для расчёта теплоёмкости каждого продукта и реагента.

В зависимости от поставленной задачи и требуемой точности для расчёта  $\Delta_r H_T^0$  используют разные подходы.

1. При необходимости *точного расчёта* используют эмпирические уравнения:

$$\Delta C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2},$$

где  $a, b, c, c'$  — коэффициенты, индивидуальные для каждого вещества (приводятся в справочниках физико-химических величин). Тогда для реакции изменение изобарной теплоёмкости равно

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2} \quad (1.14)$$

После подстановки (1.14) в (1.13) и последующего интегрирования получим

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \\ - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \end{aligned} \quad (1.15)$$

2. Для *приближённых расчётов* принимают, что молярная теплоёмкость вещества не зависит от температуры, при этом  $C_{p,m} = C_{p,m}^0$ , где  $C_{p,m}^0$  — стандартная молярная теплоёмкость вещества (справочная величина). В этом случае

$$\Delta C_p = \Delta C_p^0 = \text{const} \quad (1.16)$$

Подстановка (1.16) в (1.13) с последующим интегрированием даёт

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta C_p^0(T - 298) \quad (1.17)$$

Такое приближение оправдано и не вносит большой погрешности, если интервал температур ( $T - 298$ ) невелик.

3. В некоторых случаях пренебрегают зависимостью теплового эффекта от температуры. Тогда  $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0$ . Это приближение сопряжено с большими погрешностями и используется при грубых оценках.

**Пример.** Рассчитать тепловой эффект пиролиза метана, протекающего при 725 °С по следующей схеме:

	$2\text{CH}_4(\text{г.})$	$\rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г.})$	$+$	$3\text{H}_2(\text{г.})$
$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	-74,85		226,75		0
$C_{p,m}^0$ , Дж/(моль · К)	35,79		43,93		28,83
$a$ , Дж/(моль · К)	17,45		23,46		27,28
$b \cdot 10^3$ , Дж/(моль · К <sup>2</sup> )	60,46		85,77		3,26
$c \cdot 10^6$ , Дж/(моль · К <sup>3</sup> )	-1,117		-58,34		—
$c' \cdot 10^{-5}$ , Дж · К/моль	—		—		0,502

Справочные данные, необходимые для расчётов, приведены под формулами веществ.

**Решение.** 1. Рассчитаем тепловой эффект данной реакции при 298 К. В соответствии с первым следствием из закона Гесса  $\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 \text{C}_2\text{H}_2 + 3\Delta_f H_{298}^0 \text{H}_2 - 2\Delta_f H_{298}^0 \text{CH}_4 = 226,75 - 2(-74,85) = 376,45$  кДж.  $\Delta_r H_{298}^0 > 0$ , следовательно, при 298 К эта реакция эндотермическая, сопровождается поглощением теплоты.

2. Для приближённого расчёта теплового эффекта при 725 °С используем уравнение (1.17), найдя предварительно значение температурного коэффициента теплового эффекта рассматриваемой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta C_p^0 &= C_{p,m\text{C}_2\text{H}_2}^0 + 3C_{p,m\text{H}_2}^0 - 2C_{p,m\text{CH}_4}^0 = \\ &= 43,93 + 3 \cdot 28,83 - 2 \cdot 35,79 = 58,74 \text{ Дж/К} \\ \Delta_r H_{998}^0 &= 376,45 + 58,74 \cdot 10^{-3}(998 - 298) = 417,57 \text{ кДж} \end{aligned}$$

3. Точный расчёт теплового эффекта при 725 °С проводим по уравнению (1.15), определив предварительно изменения коэффициентов  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  и  $\Delta c'$ , обусловленные реакцией:

$$\begin{aligned} \Delta a &= a_{\text{C}_2\text{H}_2} + 3a_{\text{H}_2} - 2a_{\text{CH}_4} = \\ &= 23,46 + 3 \cdot 27,28 - 2 \cdot 17,45 = 70,40 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta b &= b_{\text{C}_2\text{H}_2} + 3b_{\text{H}_2} - 2b_{\text{CH}_4} = \\ &= (85,77 + 3 \cdot 3,26 - 2 \cdot 60,46) \cdot 10^{-3} = -25,37 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К}^2 \\ \Delta c &= c_{\text{C}_2\text{H}_2} + 3c_{\text{H}_2} - 2c_{\text{CH}_4} = \\ &= (-58,34 + 3 \cdot 0 - 2 \cdot (-1,117)) \cdot 10^{-6} = -56,11 \cdot 10^{-6} \text{ Дж/К}^3 \\ \Delta c' &= c'_{\text{C}_2\text{H}_2} + 3c'_{\text{H}_2} - 2c'_{\text{CH}_4} = \\ &= (0 + 3 \cdot 0,502 - 2 \cdot 0) \cdot 10^5 = 1,506 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К} \end{aligned}$$

В итоге получаем

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{998}^0 &= 376,45 + [70,40(998 - 298) + \frac{-25,37 \cdot 10^{-3}}{2}(998^2 - 298^2) + \\ &+ \frac{-56,11 \cdot 10^{-6}}{3}(998^3 - 298^3) - 1,506 \cdot 10^5 (\frac{1}{998} - \frac{1}{298})] \cdot 10^{-3} = 396,48 \text{ кДж} \end{aligned}$$

**Ответ.**  $\Delta_r H_{998}^0 = 417,57$  кДж (приближённый расчёт);  $\Delta_r H_{998}^0 = 396,48$  кДж (точный расчёт).



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Сформулируйте закон Кирхгофа.
2. Дайте определение молярной теплоёмкости вещества.
3. Может ли молярная теплоёмкость вещества ( $C_m$ ) быть отрицательной величиной? Может ли быть отрицательной величиной  $\Delta C_p$ ? Ответ аргументируйте.
4. Объясните различия между следующими понятиями: теплоёмкость и теплота.
5. Как изменится тепловой эффект реакции при повышении температуры, если: а) теплоёмкость продуктов реакции больше теплоёмкости исходных веществ; б) теплоёмкость исходных веществ больше теплоёмкости продуктов реакции?
6. Рассчитайте тепловой эффект синтеза аммиака из простых веществ, протекающего при температуре 750 К:

	$\text{N}_2(\text{г.}) + 3\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{г.})$		
$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	0	0	-46,19
$C_{p,m}^0$ , Дж/(моль · К)	29,10	28,83	35,65
$a$ , Дж/(моль · К)	27,87	27,28	29,80
$b \cdot 10^3$ , Дж/(моль · К <sup>2</sup> )	4,27	3,26	25,48
$c \cdot 10^6$ , Дж/(моль · К <sup>3</sup> )	—	—	—
$c' \cdot 10^{-5}$ , Дж · К/моль	—	0,502	-1,67

Справочные данные, необходимые для расчётов, приведены под формулами веществ. Сравните результаты точного ( $\Delta_r H_{T_{\text{точн}}}^0$ ) и приближённого

( $\Delta_r H_T^0$ ) расчётов, определив абсолютную  $\eta_{\text{абс}}$  (кДж) и относительную  $\eta_{\text{отн}}$  (%) погрешности расчёта:

$$\eta_{\text{абс}} = \left| \Delta_r H_T^0_{\text{точн}} - \Delta_r H_T^0_{\text{прибл}} \right|$$

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_{\text{абс}}}{\left| \Delta_r H_T^0_{\text{точн}} \right|} \cdot 100\%$$

### ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Закон Кирхгофа:** температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоёмкости системы, происходящему в результате процесса:

$$\frac{d(\Delta_r H_T^0)}{dT} = \Delta C_p$$

- **Молярная теплоёмкость вещества ( $C_m$ )** равна теплоте, необходимой для нагрева 1 моль вещества на 1 градус.
- **Зависимость теплоёмкости от температуры** описывается эмпирическим уравнением

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}$$

- **При точных расчётах** уравнение Кирхгофа используется в виде

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^0 = & \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \\ & + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \end{aligned}$$

- **Для приближённых расчётов** уравнение Кирхгофа имеет вид

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta C_p^0(T - 298)$$

## Практическая работа № 1. Калориметрия

Основным экспериментальным методом в термохимии, с помощью которого измеряются тепловые эффекты, является калориметрия (лат. *calor* — тепло и *metro* — измеряю). Измерения проводят в специальных приборах — калориметрах. В общем случае *калориметр* — это реактор, помещённый в оболочку. Конструкции калориметров очень разнообразны и зависят от особенностей изучаемого процесса (его длительности, величины теплового эффекта, температуры и необходимой точности измерения).

В условиях школьного практикума, когда наряду с точностью и чувствительностью немаловажными являются такие требования к оборудованию, как простота и дешевизна, целесообразно использовать так называемый калориметр с изотермической оболочкой. Он может быть собран самостоятельно из компонентов, имеющихся в любой химической лаборатории. Кроме того, такой калориметр может входить в комплект некоторых наборов лабораторного оборудования по химии и физике. Этот вариант калориметра, несмотря на

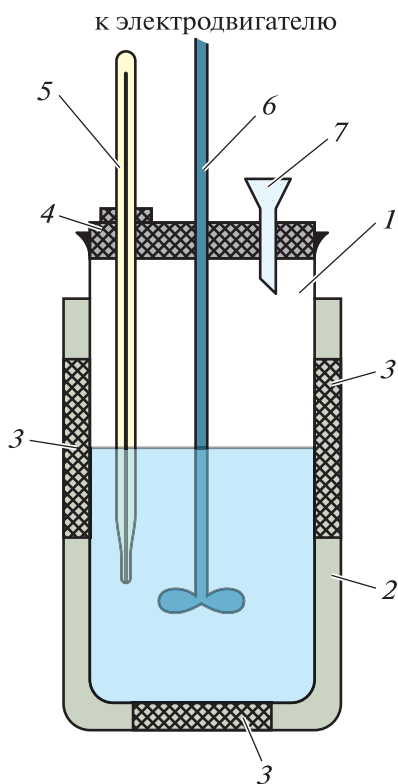


Рис. 1.3. Схема калориметрической установки:  
 1 — внутренний калориметрический стакан; 2 — внешний калориметрический стакан;  
 3 — термоизолирующие прокладки; 4 — крышка;  
 5 — термометр; 6 — мешалка;  
 7 — воронка

простоту устройства, позволяет получать при тщательном проведении опыта хорошо воспроизводимые результаты.

Схема простейшего калориметра приведена на рисунке 1.3.

Он состоит из двух стаканов разного размера. Внутренний калориметрический стакан (1) меньшего размера (объем около 300 мл) является реакционным сосудом. В нём проводится химическая реакция или другой процесс, тепловой эффект которого необходимо определить. Этот сосуд вставляется во внешний стакан (2) большего объема, который представляет собой изотермическую оболочку. Для уменьшения потерь теплоты через стенки калориметрического стакана между внутренним и внешним сосудами вставляют термоизолирующие прокладки (3). Их можно изготовить из кусочков пенопласта.

Сверху калориметрический стакан закрывают крышкой (4) из материала с малой теплопроводностью. В крышку через отверстия вставлены термометр (5), мешалка (6), воронка (7). Мешалка необходима для быстрого приведения всех частей калориметра в тепловое равновесие. При отсутствии электрической мешалки её можно заменить проволокой из нержавеющей стали с пет-

лэй на конце для лучшего перемешивания раствора. Такая мешалка работает, перемещаясь вверх-вниз.

Наиболее важная часть калориметра — термометр, который должен иметь чувствительность  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выше.

Количество теплоты, выделяющейся или поглощающейся в калориметре, рассчитывается по формуле

$$Q = C_{\text{к}}\Delta T, \quad (1.18)$$

где  $C_{\text{к}}$  — суммарная теплоёмкость калориметрической системы, Дж/К;  $\Delta T$  — изменение температуры в ходе процесса,  $^{\circ}\text{C}$ .

Определение суммарной теплоёмкости калориметрической системы является обязательным для всех калориметрических опытов. Методы определения  $C_{\text{к}}$  в зависимости от поставленной задачи и требуемой точности могут быть различны. Если допускается погрешность в несколько процентов,  $C_{\text{к}}$  можно вычислить суммированием теплоёмкостей калориметрического стакана и находящейся в нём жидкости:

$$C_{\text{к}} = C_{\text{ст}}m_{\text{ст}} + C_{\text{ж}}m_{\text{ж}} \cong C_{\text{ст}}m_{\text{ст}} + C_{\text{H}_2\text{O}}m_{\text{ж}}, \quad (1.19)$$

где  $C_{\text{ст}}$  — удельная теплоёмкость стекла,  $C_{\text{ст}} = 0,75\text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$ ;  $C_{\text{ж}}$  — удельная теплоёмкость жидкости. Можно принять удельную теплоёмкость жидкости равной удельной теплоёмкости воды,  $C_{\text{ж}} \cong C_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18\text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$ ;  $m_{\text{ст}}$ ,  $m_{\text{ж}}$  — массы калориметрического стакана и жидкости, г.

Такой подход используется в опытах 1 и 2. Он оправдан, если при калориметрических измерениях используется малочувствительный термометр (цена деления  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

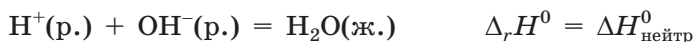
В случае высокоточных измерений значение  $C_{\text{к}}$  находят в предварительных опытах. Суть их заключается в том, что в калориметр с помощью электрического нагревателя или посредством проведения в нём реакции с известным тепловым эффектом вводят определённое количество теплоты. Измерив наблюдаемое при этом изменение температуры  $\Delta T$ , рассчитывают  $C_{\text{к}}$ . Эти методы используются при наличии высокочувствительного термометра (цена деления  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

При калориметрических измерениях традиционно используется термохимическая система знаков тепловых эффектов, т. е. процессам, сопровождающимся выделением теплоты (экзотермическим процессам), приписывается положительный знак, что нашло также отражение в уравнении (1.18). Поэтому теплота в калориметрии и изменение энтальпии имеют противоположные знаки.

### Опыт 1. Определение энтальпии реакции нейтрализации сильного основания сильной кислотой

**Цель опыта:** определить тепловой эффект реакции нейтрализации сильного основания сильной кислотой.

**Сущность работы.** Энтальпией реакции нейтрализации называется теплота, выделяющаяся при взаимодействии 1 моль сильной кислоты и 1 моль сильного основания, взятых в разбавленных растворах. Другими словами, это теплота, выделяющаяся при образовании 1 моль воды при реакции нейтрализации в разбавленных растворах. Поскольку в разбавленных растворах сильные кислоты и сильные основания полностью диссоциированы, реакция нейтрализации описывается следующим сокращённым ионно-молекулярным уравнением:



Процесс нейтрализации относится к реакциям ионного обмена и является практически необратимым, так как вода очень слабый электролит.

Поскольку сущность реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием заключается в образовании воды из катиона водорода (вернее, гидратированного катиона водорода — катиона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) и аниона гидроксида, то энтальпия процесса в расчёте на 1 моль воды не зависит от природы исходных кислоты и основания и будет приблизительно постоянной величиной. Её можно вычислить по закону Гесса, используя энтальпии образования участников реакции  $H_{\text{нейтр}}^0 = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})}^0 - \Delta_f H_{\text{H}^+(\text{р.})}^0 - \Delta_f H_{\text{OH}^-(\text{р.})}^0 = -285,8 - 0 - (-230,2) = -55,6$  кДж в расчёте на 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  (см. табл. 1.3).

**Приборы и реактивы:** калориметр, лабораторные весы с ценой деления 0,1 г, мерные цилиндры ёмкостью 100 мл, 1М растворы NaOH и HCl (могут быть использованы растворы NaOH и HCl других концентраций, а также растворы других сильных одноосновных кислот и однокислотных оснований).

#### Порядок выполнения

1. С помощью мерных цилиндров отмерьте по 100 мл 1М раствора хлороводородной кислоты HCl и 1М раствора гидроксида натрия NaOH (объём растворов может быть и иным и определяется размером внутреннего стакана калориметра — уровень жидкости после смешения растворов должен быть ниже края сосуда на 2—3 см).

2. На лабораторных весах с точностью 0,1 г взвесьте сухой калориметрический стакан и вставьте его в калориметрическую установку, записав значение массы  $m_{\text{ст}}$  в лабораторный журнал.

3. В калориметрический стакан (1) собранной в соответствии с рисунком 1.3 калориметрической установки через воронку (7) залейте отмеренный объём 1М раствора щёлочи и измерьте его температуру  $T'_1$  с точностью 0,1 °С.

4. В мерном цилиндре измерьте температуру 1М раствора кислоты  $T''_1$  с точностью 0,1 °С.

5. Включите электродвигатель мешалки и через воронку (7) быстро прилейте раствор кислоты к раствору щёлочи. При отсутствии электрической мешалки сразу после сливания растворов активно перемещайте проволочную мешалку вверх-вниз в течение 1 мин.

6. С помощью термометра (5) зафиксируйте с точностью 0,1 °С максимальную температуру  $T_2$ , наблюдаемую после сливания растворов.

7. При использовании электрической мешалки по окончании эксперимента отключите её.

### Обработка результатов

1. Исходные данные, уравнение реакции и результаты измерений занесите в таблицу 1.1.

2. По исходным данным рассчитайте следующие величины и результаты вычислений занесите в таблицу 1.1:

а) начальную температуру смеси растворов щёлочи и кислоты  $T_1$  (°С) как среднее арифметическое значений  $T'_1$  и  $T''_1$ . Она приблизительно равна начальной температуре калориметра;

б) температурный скачок  $\Delta T$  (°С):  $\Delta T = T_2 - T_1$ ;

в) массу жидкости  $m_{\text{ж}}$  (г) в калориметрическом стакане:  $m_{\text{ж}} = \rho_{\text{ж}}(V_{\text{щ}} + V_{\text{к}})$ , где  $\rho_{\text{ж}}$  — плотность жидкости (г/мл);  $V_{\text{щ}}$  и  $V_{\text{к}}$  — объёмы растворов щёлочи и кислоты (мл). Примите плотность жидкости равной плотности воды ( $\rho_{\text{ж}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  г/мл), так как растворы щёлочи и кислоты являются разбавленными;

г) суммарную теплоёмкость калориметрической системы  $C_{\text{к}}$  (Дж/К), рассчитанную по уравнению (1.19);

д) количество теплоты  $Q$  (Дж), выделившееся в калориметрическом стакане при реакции нейтрализации, рассчитанное по уравнению (1.18);

е) количество вещества образовавшейся воды  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  (моль), равное количеству вещества вступившей в реакцию нейтрализации щёлочи (или кислоты) при её известных молярной концентрации  $C_{\text{щ}}$  (моль/л) и объёме раствора  $V_{\text{щ}}$  (л):  $n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{щ}} = C_{\text{щ}}V_{\text{щ}}$ ;

ж) энтальпию реакции нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, измеренную в эксперименте (кДж/моль  $\text{H}_2\text{O}$ ):

$$\Delta H_{\text{нейтр. эксп}}^0 = -\frac{Q}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 10^{-3},$$

которую запишите рядом с уравнением реакции в таблицу 1.1.

Таблица 1.1

Результаты эксперимента

Исходные данные			Результаты измерений		
Масса калориметр. стакана $m_{\text{ст}}$ , г	Объём раствора щёлочи $V_{\text{щ}}$ , мл	Объём раствора кислоты $V_{\text{к}}$ , мл	Температура раствора щёлочи $T'_1$ , °C	Температура раствора кислоты $T''_1$ , °C	Максимальная температура раствора $T_2$ , °C
Результаты расчётов					
Начальная температура раствора $T_1$ , °C	Температурный скачок $\Delta T$ , °C	Масса жидкости в калориметр. стакане $m_{\text{ж}}$ , г	Суммарная теплоёмкость калориметр. системы $C_{\text{к}}$ , Дж/К	Количество теплоты, выделившейся в калориметр. стакане $Q$ , Дж	
Результаты расчётов			Выводы		
Количество вещества образовавшейся воды $n_{\text{H}_2\text{O}}$ , моль		Энтальпия реакции нейтрализации $\Delta H_{\text{нейтр. эксп}}^0$ , кДж/моль $\text{H}_2\text{O}$	Термохимическое уравнение реакции		

3. Сравните полученное экспериментальное значение энтальпии нейтрализации с теоретическим ( $\Delta H_{\text{нейтр. теор}}^0 = -55,6$  кДж/моль  $\text{H}_2\text{O}$ ). Рассчитайте абсолютную  $\eta_{\text{абс}}$  (кДж/моль  $\text{H}_2\text{O}$ ) и относительную  $\eta_{\text{отн}}$  (%) погрешности эксперимента:

$$\eta_{\text{абс}} = \left| \Delta H_{\text{нейтр.эксп}}^0 - \Delta H_{\text{нейтр.теор}}^0 \right|$$

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_{\text{абс}}}{|\Delta H_{\text{нейтр.теор}}^0|} \cdot 100\%$$

4. Сделайте выводы проделанной работе.

## Опыт 2. Определение энтальпии процесса растворения соли в воде

**Цель опыта:** определить тепловой эффект процесса растворения соли в воде.

**Сущность работы.** Процесс растворения соли в воде, как правило, сопровождается изменением энтальпии системы (тепловым эффектом)  $\Delta H_{\text{раств}}^0$ . Например, безводный сульфат цинка  $\text{ZnSO}_4$  или хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$  растворяется с выделением теплоты, а нитраты калия  $\text{KNO}_3$  и аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — с поглощением. Как и в случае химической реакции, соответствующая величина изменения температуры  $\Delta T$  может быть измерена экспериментально и использована при расчёте энтальпии растворения соли.

Упрощённо процесс растворения кристаллической соли в воде можно представить в виде суммы двух последовательных стадий.

1. Постепенное разрушение ионной кристаллической решётки соли полярными молекулами воды, которое сопровождается поглощением теплоты ( $\Delta H_{\text{разр.реш}}^0 > 0$ ).

2. Гидратация образующихся ионов молекулами воды с образованием устойчивых гидратных комплексов, происходящая с выделением теплоты ( $\Delta H_{\text{гидр}}^0 < 0$ ).

В соответствии с законом Гесса  $\Delta H_{\text{раств}}^0 = \Delta H_{\text{разр.реш}}^0 + \Delta H_{\text{гидр}}^0$ . В зависимости от соотношения этих величин, которое в общем случае определяется природой растворённого вещества и растворителя, энтальпия растворения соли может быть как положительной ( $\Delta H_{\text{раств}}^0 > 0$ ), так и отрицательной ( $\Delta H_{\text{раств}}^0 < 0$ ) величиной:

а) если кристаллическая решётка прочная, а энтальпия гидратации сравнительно невелика:  $|\Delta H_{\text{разр.реш}}^0| > |\Delta H_{\text{гидр}}^0|$ , соль растворяется с поглощением теплоты ( $\Delta H_{\text{раств}}^0 > 0$ );

б) если прочность кристаллической решётки мала, а энтальпия гидратации большая:  $|\Delta H_{\text{разр.реш}}^0| < |\Delta H_{\text{гидр}}^0|$ , соль растворяется с выделением теплоты ( $\Delta H_{\text{раств}}^0 < 0$ ).

Калориметрическая установка для проведения данного опыта аналогична использованной в опыте 1 (см. рис. 1.3), но в отверстие крышки вместо воронки временно вставляется пробирка с навеской исследуемой соли.

При проведении опытов необходимо учесть, что физико-химический процесс растворения соли в воде является гетерогенным (протекает на границе раздела твёрдой и жидкой фаз), скорость его значительно меньше скорости гомогенной ионообменной реакции нейтрализации и сильно зависит от перемешивания и площади соприкосновения фаз. По этой причине перемешивание должно быть интенсивным и соль предварительно необходимо тщательно растереть в ступке в порошок.

**Приборы и реактивы:** калориметр, лабораторные весы с ценой деления 0,1 г, мерный цилиндр ёмкостью 250 мл, пробирка с пробкой, дистиллированная вода, предварительно растёртые в порошок соли.

### Порядок выполнения

1. С помощью мерного цилиндра отмерьте 200 мл дистиллированной воды (объём воды может быть и иным и определяется размером внутреннего стакана калориметра — уровень жидкости в конце опыта должен быть ниже края сосуда на 2—3 см) и вылейте её *в предварительно взвешенный (массу стакана занесите в лабораторный журнал) калориметрический стакан.*

2. На лабораторных весах с точностью 0,1 г взвесьте предварительно растёртую в порошок исследуемую соль (5—10 г) и перенесите вещество в пробирку. При наличии в лаборатории весов большей чувствительности (0,01 г и выше) желательнее для взвешивания соли использовать их.

3. Вставьте пробирку в отверстие крышки калориметрической установки. В течение 10 мин выдержите систему для уравнивания температуры всех её частей.

4. Измерьте начальную температуру установки  $T_1$  с точностью 0,1 °С.

5. Включите электродвигатель мешалки, выньте пробирку с солью из отверстия в крышке, вставьте туда воронку и высыпьте соль в воду. При отсутствии электрической мешалки сразу после высыпания соли активно перемещайте проволочную мешалку вверх-вниз в течение 2—3 мин.

6. С помощью термометра зафиксируйте с точностью 0,1 °С максимальную (или минимальную — в зависимости от исследуемой соли) конечную температуру  $T_2$ , наблюдаемую после растворения навески соли.

7. При использовании электрической мешалки по окончании эксперимента отключите её.

### Обработка результатов

1. Исходные данные и результаты измерений занесите в таблицу 1.2.

2. По исходным данным рассчитайте следующие величины и результаты расчётов запишите в таблицу 1.2:

а) температурный скачок  $\Delta T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $\Delta T = T_2 - T_1$ ;

б) массу раствора  $m_p$  (г) в калориметрическом стакане:

$$m_p = \rho_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}} + m_c$$

в) суммарную теплоёмкость калориметрической системы  $C_k$  (Дж/К):

$$C_k = C_{\text{ст}} m_{\text{ст}} + 4,18 m_p$$

(теплоёмкость разбавленного раствора соли примите равной теплоёмкости воды 4,18 Дж/(г · К));

г) количество теплоты  $Q$  (Дж), выделенной или поглощённой в процессе растворения:  $Q = C_k \Delta T$ ;

д) количество растворённого вещества  $n_c$  (моль) при его известной массе и молярной массе:

$$n_c = \frac{m_c}{M_c}$$

Таблица 1.2

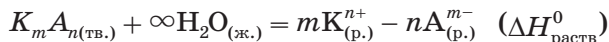
### Результаты эксперимента

Исходные данные			Результаты измерений		Результаты расчётов	
Масса калорим. стакана $m_{\text{ст}}$ , г	Объём воды $V_{\text{H}_2\text{O}}$ , мл	Масса навески соли $m_c$ , г	Начальная температура $T_1$ , $^{\circ}\text{C}$	Конечная температура $T_2$ , $^{\circ}\text{C}$	Температурный скачок $\Delta T$ , К	Масса раствора $m_p$ , г
Результаты расчётов						Выводы
Суммарная теплоёмкость калорим. системы $C_k$ , Дж/К	Количество выделенной (поглощённой) теплоты $Q$ , Дж	Количество растворённого вещества $n_c$ , моль	Энтальпия растворения $\Delta H^0_{\text{раств. эксп}}$ , кДж/моль			

е) энтальпию процесса растворения соли в воде  $\Delta H_{\text{раств. эксп}}^0$  (кДж/моль), измеренную в опыте:

$$\Delta H_{\text{раств. эксп}}^0 = -\frac{Q}{n_c} \cdot 10^{-3}$$

3. Сравните полученное экспериментальное значение энтальпии растворения с теоретическим при бесконечном разбавлении:



$$\Delta H_{\text{раств. теор}}^0 = m \Delta_f H_{298}^0(K_{(p.)}^{n+}) + n \Delta_f H_{298}^0(A_{(p.)}^{m-}) - \Delta_f H_{298}^0(K_m A_{n(\text{тв.})})$$

При расчёте воспользуйтесь данными таблицы 1.3. Рассчитайте абсолютную и относительную погрешности эксперимента по формулам, аналогичным приведённым в описании опыта 1.

Таблица 1.3

**Энтальпии образования неорганических соединений и энтальпии образования некоторых ионов в водном растворе при 25 °С (298 К)**

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль
—	—	$\text{Cl}^-$ (р.)	-167,2
$\text{BaCl}_2$ (тв.)	-856,6	$\text{Ba}^{2+}$ (р.)	-537,6
$\text{CuCl}_2$ (тв.)	-220,1	$\text{Cu}^{2+}$ (р.)	64,8
$\text{MgCl}_2$ (тв.)	-641,3	$\text{Mg}^{2+}$ (р.)	-466,9
$\text{KCl}$ (тв.)	-436,5	$\text{K}^+$ (р.)	-252,4
$\text{NaCl}$ (тв.)	-411,2	$\text{Na}^+$ (р.)	-240,1
$\text{ZnCl}_2$ (тв.)	-415,1	$\text{Zn}^{2+}$ (р.)	-153,9
$\text{CaCl}_2$ (тв.)	-795,4	$\text{Ca}^{2+}$ (р.)	-542,8
$\text{NiCl}_2$ (тв.)	-305,3	$\text{Ni}^{2+}$ (р.)	-54,0
$\text{NiSO}_4$ (тв.)	-872,9	$\text{SO}_4^{2-}$ (р.)	-909,3
$\text{CuSO}_4$ (тв.)	-771,4	$\text{CO}_3^{2-}$ (р.)	-675,2
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (тв.)	-1387,1	$\text{NO}_3^-$ (р.)	-207,4
$\text{ZnSO}_4$ (тв.)	-982,8	$\text{OH}^-$ (р.)	-230,2
—	—	$\text{H}^+$ (р.)	0

4. Результаты расчётов занесите в таблицу 1.2 (с. 37).

## §5

## Второй закон (начало) термодинамики. Энтропия

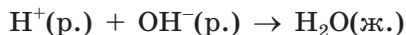


## Вспомните понятия

Тепловые двигатели, цикл Карно, коэффициент полезного действия теплового двигателя.

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения и превращения энергии, согласно которому энергия не создаётся и не уничтожается, а лишь переходит из одного вида в другой. Однако первый закон термодинамики не ограничивает процессы перехода энергии: по нему, например, возможен переход теплоты от холодного тела к горячему. На самом деле этого не происходит. Таким образом, все процессы можно разделить на две большие группы: **самопроизвольные** и **несамопроизвольные**.

Самопроизвольные процессы протекают самостоятельно, без внешнего воздействия. Примерами самопроизвольных процессов служит переход теплоты от горячего тела к холодному или реакция нейтрализации:



Несамопроизвольные процессы самостоятельно, без постоянного внешнего воздействия не протекают. Для их осуществления необходимо затратить энергию (совершить работу). К несамопроизвольным процессам относится, например, переход теплоты от холодного тела к горячему (для его реализации нужна холодильная машина) или фотосинтез, протекающий в листьях растений под действием солнечной энергии:

Самопроизвольный процесс может протекать **обратимо** или **необратимо**. Обратимо (равновесно) процесс протекает бесконечно медленно. В обратимом процессе система постоянно находится бесконечно близко к состоянию равновесия. Необратимо (неравновесно) процесс протекает под влиянием грубых воздействий и достаточно быстро.

В примере, рассмотренном в § 1 (см. рис. 1.2), необратимым является процесс перемещения поршня при снятии веса гири. Если гирю заменить песком, убавляя вес «по одной песчинке», процесс будет близким к обратимому. Практически осуществить обратимый (равновесный) процесс невозможно, так как он должен протекать

бесконечно медленно. Обратимый процесс — это идеализация реального процесса. Однако иногда мы можем без ограничений приближаться к этому идеальному случаю.

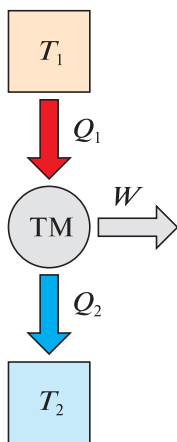


Рис. 1.4. Схема теплового двигателя

Вопрос о направлении и условиях самопроизвольного протекания процесса рассматривается в рамках второго закона термодинамики.

Одна из первых формулировок второго начала термодинамики — *постулат Клаузиуса* (1850) гласит: *теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому*. На основе анализа работы тепловой машины Клаузиус предложил критерий для определения возможности самопроизвольного протекания процесса. Из курса физики вы знаете, что необходимое условие для циклического совершения механической работы в тепловом двигателе (тепловой машине) — наличие нагревателя и холодильника. Таким образом, любая тепловая машина (ТМ) должна содержать три основных элемента (рис. 1.4):

- рабочее тело (газ или пар), совершающее работу  $W$ ;
- нагреватель  $T_1$ , сообщаящий теплоту  $Q_1$  рабочему телу,  $Q_1 > 0$ ;
- холодильник  $T_2$ , поглощающий теплоту  $Q_2$  от рабочего тела,  $Q_2 < 0$ .

Эффективность теплового двигателя оценивают по коэффициенту полезного действия (КПД  $\eta$ ):

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

Из всех тепловых двигателей максимальный КПД имеет тепловой двигатель Карно, в основе работы которого лежит циклический обратимый процесс, состоящий из двух изотермических и двух адиабатических стадий. Для двигателя Карно КПД можно рассчитать, используя температуры нагревателя  $T_1$  и холодильника  $T_2$ :

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.20)$$

Уравнение (1.20) может быть преобразовано к виду

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (1.21)$$

Отношение  $Q/T$  называется приведённой теплотой.

Уравнение (1.21) справедливо только в том случае, если все стадии циклического процесса протекают обратимо. Подчеркнём это, добавив соответствующий индекс:

$$\frac{Q_{1\text{обр}}}{T_1} + \frac{Q_{2\text{обр}}}{T_2} = 0 \quad (1.22)$$

Приведённая теплота для двигателя Карно есть *изменение некоторой новой функции состояния*. Клаузиус назвал её *энтропия*  $S$  (от греч. *entropiá* — внутреннее превращение). Тогда

$$\frac{Q_{1\text{обр}}}{T_1} + \frac{Q_{2\text{обр}}}{T_2} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0 \quad (1.23)$$

или в общем виде

$$\frac{Q_{\text{обр}}}{T} = \Delta S \quad (1.24)$$

Уравнение (1.24) — второй закон термодинамики для обратимых процессов.

Любой другой тепловой двигатель имеет меньший КПД, чем КПД двигателя Карно, т. е.

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.25)$$

Неравенство (1.25) также может быть преобразовано к виду

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad (1.26)$$

Выражение (1.26) справедливо для тепловых двигателей, *в которых хотя бы одна из стадий циклического процесса протекает необратимо*, например стадия передачи теплоты от нагревателя рабочему телу:

$$\frac{Q_{1\text{необр}}}{T_1} + \frac{Q_{2\text{обр}}}{T_2} < 0 \quad (1.27)$$

Сравнивая выражения (1.22) и (1.27), имеем

$$\frac{Q_{1\text{необр}}}{T_1} + \frac{Q_{2\text{обр}}}{T_2} < \frac{Q_{1\text{обр}}}{T_1} + \frac{Q_{2\text{обр}}}{T_2}$$

С учётом уравнения (1.23) получим

$$\frac{Q_{1\text{необр}}}{T_1} < \Delta S_1$$

или в общем виде

$$\frac{Q_{\text{необр}}}{T} < \Delta S \quad (1.28)$$

Неравенство (1.28), называемое *неравенством Клаузиуса*, — второй закон термодинамики для необратимых процессов.

Объединяя выражения (1.24) и (1.28), получим наиболее общее выражение *второго закона термодинамики*:

$$\frac{Q}{T} \leq \Delta S, \quad (1.29)$$

где знак неравенства относится к необратимому процессу (процессу одностороннему, самопроизвольному), а знак равенства — к обратимому процессу (состоянию равновесия).

### Статистическая интерпретация энтропии

Мысленно проведём эксперимент по распределению  $N$  частиц по двум половинам одного и того же сосуда, условно разделённого на левую и правую половины. Предположим, каждая из  $N$  частиц имеет свой номер и это позволяет отличать их друг от друга. Введём понятие макросостояния системы.

**Макросостояние системы** — состояние, при котором в левой половине сосуда находится  $n$  частиц, а в правой — соответственно  $(N - n)$ . Одно и то же макросостояние может реализоваться разными способами. **Микросостояние** — способ реализации макросостояния системы.

Пусть  $N = 4$ . В системе из четырёх частиц возможны следующие макросостояния:

4 : 0 — когда все четыре частицы оказываются в левой половине сосуда;

3 : 1 — когда три частицы попадают в левую половину и одна — в правую;

2 : 2 — когда в каждой половине сосуда оказывается поровну частиц;

1 : 3 — одна частица попадает в левую часть и три — в правую;

0 : 4 — все четыре частицы оказываются в правой части сосуда.

Число микросостояний  $w$ , т. е. способов реализации макросостояния, можно рассчитать по уравнению

$$w = \frac{N!}{n!(N-n)!},$$

где  $N!$  — математическая операция (читается: «эн факториал»):

$$N! = N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2) \cdot \dots \cdot 1,$$

$$\text{например: } 4! = 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24$$

Общее число всех микросостояний определяется уравнением  $\sum w = 2^N$ . Всего для системы из четырёх частиц возможны

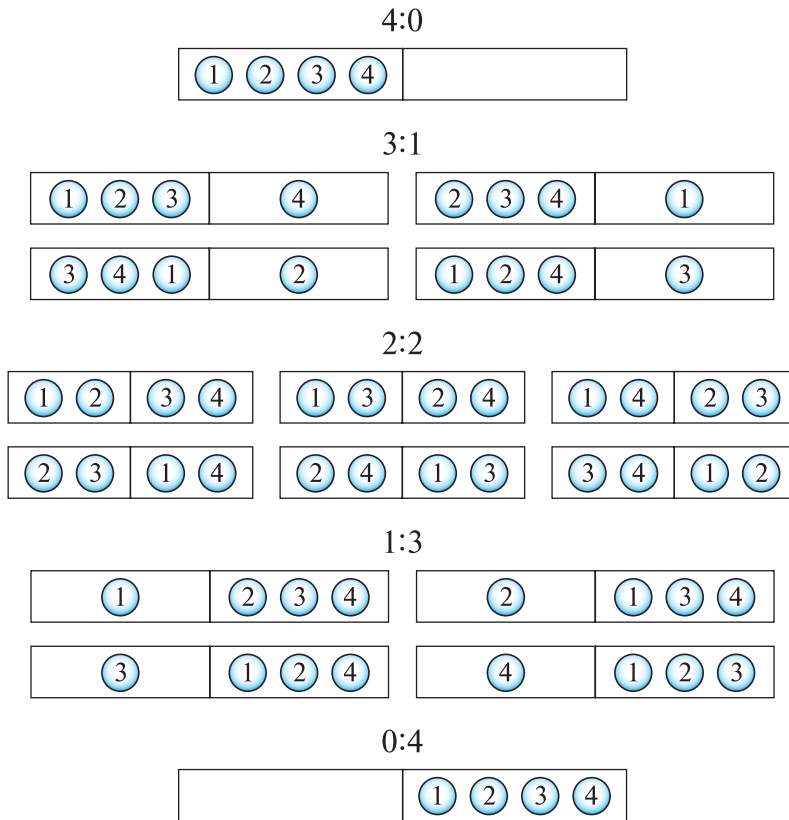


Рис. 1.5. Возможное распределение четырёх частиц по двум половинам сосуда

$2^4 = 16$  различных способов размещения частиц (микросостояний) (рис. 1.5).

Как видно из рисунка 1.5, макросостояние  $4 : 0$  может быть реализовано только одним способом. Для макросостояния  $3 : 1$  возможно 4 микросостояния, для макросостояния  $2 : 2$  — 6 микросостояний. Далее — по убывающей в обратной последовательности. Всего получилось 16 различных способов распределения частиц.

Макросостояние	4 : 0	3 : 1	2 : 2	1 : 3	0 : 4
Число микросостояний, $w$	1	4	6	4	1

Лишь в одном случае из 16 все частицы могут оказаться в левой половине сосуда. Чаще всего (в шести случаях из шестнадцати) частицы равномерно распределяются по сосуду, когда в обеих половинах находится равное число частиц — по две.

При увеличении числа частиц в сосуде общее число микросостояний растёт в соответствии с уравнением  $\sum w = 2^N$ . При этом только по одному разу из  $2^N$  случаев все частицы могут оказаться в одной из половин сосуда. Так, для одного моля газа, состоящего из  $6,02 \cdot 10^{23}$  частиц, только в одном из  $2^{6,02} \cdot 10^{23}$  случаев все молекулы окажутся в левой половине сосуда. Очевидно, что на практике такое макросостояние, характеризующее в данных условиях *максимальным порядком*, не реализуется. Напротив, макросостояние  $\frac{N}{2} : \frac{N}{2}$ , когда частицы равномерно распределены по всему объёму сосуда, т. е. состояние *максимального беспорядка*, наблюдается практически всегда. Отсюда можно сделать важный вывод: *системы, состоящие из большого числа частиц, стремятся к состоянию максимального беспорядка*.

Число микросостояний  $w$ , или число способов реализации данного макросостояния, в термодинамике называется *термодинамической вероятностью*. Больцман установил связь между термодинамической вероятностью и энтропией:

$$S = k \cdot \ln w,$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

Подведём итоги:

- 1) энтропия есть мера беспорядка в макросистеме (системе, состоящей из большого числа частиц);
- 2) макросистемы стремятся к состоянию максимального беспорядка, т. е. максимуму энтропии.

Это положение лежит в основе формулировки второго закона термодинамики, предложенной Больцманом: *все естественные процессы являются переходом от менее вероятных к более вероятным состояниям*.

### Третий закон (начало) термодинамики. Расчёт абсолютных значений энтропии

Абсолютные значения внутренней энергии и энтальпии невозможно вычислить даже для простых реальных систем. Абсолютные значения энтропии рассчитываются как для простых, так и для сложных веществ.

Энтропия имеет точку отсчёта, которая задаётся **постулатом Планка** (третьим законом термодинамики): при температуре абсолютного нуля ( $T = 0 \text{ К}$ ) энтропия идеального кристалла любого простого или сложного вещества равна нулю ( $S_0 = 0$ ).

Постулат Планка позволяет ввести понятие *абсолютной энтропии* вещества, т. е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при  $T = 0$ . В справочниках значения энтропии веществ приводятся для стандартных термодинамических условий ( $p = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$ ;  $T = 298 \text{ К}$ ). Она называется *стандартной энтропией вещества* и обозначается  $S_{298}^0$  (Дж/(моль · К)). Расчёт стандартной энтропии газообразного вещества графически представлен на рисунке 1.6.

Расчёт сводится к суммированию изменений энтропии при:

- нагревании вещества в твёрдом состоянии от  $0 \text{ К}$  до  $T_{\text{пл}}$ ;
- его плавлении при  $T_{\text{пл}}$ ;
- нагревании жидкости от  $T_{\text{пл}}$  до  $T_{\text{кип}}$ ;
- испарении вещества при  $T_{\text{кип}}$ ;
- нагревании газа от  $T_{\text{кип}}$  до  $T = 298 \text{ К}$ .

Если вещество в стандартных условиях находится в жидком или твёрдом состоянии, то некоторые этапы расчёта опускаются. Результаты подобных расчётов в виде  $S_{298}^0$  приведены в таблицах термодинамических величин.

### Расчёт изменения энтропии при химических реакциях

Энтропия является функцией состояния, её изменение не зависит от пути протекания процесса, а определяется исходным и конечным состояниями системы. Поэтому изменение энтропии при химической реакции может быть рассчитано на основе значений энтропии исходных веществ и продуктов реакции: *изменение энтропии при химической реакции равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов.*

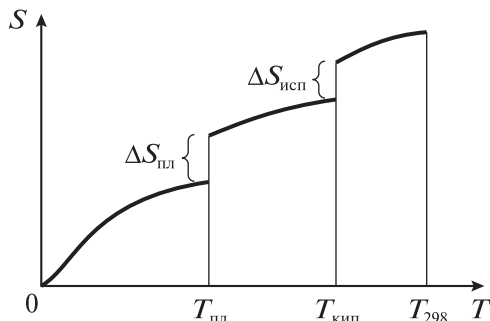
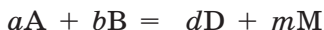


Рис. 1.6. Изменение энтропии при нагревании индивидуального химического соединения, претерпевающего два фазовых перехода в диапазоне температур от 0 до 298 К

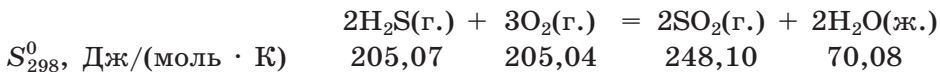
Так, для реакции



изменение стандартной энтропии определяется уравнением

$$\Delta_r S_{298}^0 = dS_{298 D}^0 + mS_{298 M}^0 - aS_{298 A}^0 - bS_{298 B}^0$$

**Пример.** Рассчитать стандартную энтропию (изменение энтропии в процессе, протекающем в стандартных термодинамических условиях) реакции:



Справочные значения стандартных энтропий реагентов и продуктов реакции приведены под формулами веществ.

**Решение.** Стандартную энтропию данной реакции можно рассчитать, используя стандартные энтропии веществ — участников реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= 2S_{298 \text{SO}_2}^0 + 2S_{298 \text{H}_2\text{O}}^0 - 2S_{298 \text{H}_2\text{S}}^0 - 3S_{298 \text{O}_2}^0 = \\ &= 2 \cdot 248,10 + 2 \cdot 70,08 - 2 \cdot 205,07 - 3 \cdot 205,04 = -388,90 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

$\Delta_r S_{298}^0 < 0$ , следовательно, в ходе данной реакции степень беспорядка в системе уменьшается.



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Какие процессы называются самопроизвольными? Приведите примеры самопроизвольных процессов из окружающей действительности.
2. Какие процессы относят к несамопроизвольным? Можно ли осуществить такой процесс? Что необходимо для этого?
3. Определите общее число микросостояний при распределении шести частиц по двум половинам сосуда. Чему равно число способов реализации макросостояний 3:3, 2:4, 1:5?
4. Экспериментатор в течение суток наблюдал за распределением шести частиц по двум половинам сосуда. Какой промежуток времени будет наблюдаться равномерное распределение частиц? Сколько времени частицы будут находиться в левой половине сосуда?

## ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- Все процессы можно разделить на две большие группы: **самопроизвольные** и **несамопроизвольные**. Самопроизвольные процессы протекают самостоятельно без внешнего воздействия. Несамопроизвольные процессы самостоятельно, без внешнего воздействия не протекают. Для их осуществления необходимо затратить энергию (совершить работу).
- Самопроизвольный процесс может протекать **обратимо** или **необратимо**.  
В обратимом, бесконечно медленном процессе система постоянно находится бесконечно близко к состоянию равновесия. Под влиянием грубых воздействий процессы протекают достаточно быстро и часто необратимо.
- **Постулат Клаузиуса:** теплота не может самопроизвольно перейти от менее нагретого тела к более нагретому.
- Сумма приведённых теплот для теплового двигателя Карно равна нулю:

$$\frac{Q_{1\text{обр}}}{T_1} + \frac{Q_{2\text{обр}}}{T_2} = 0$$

- **Неравенство Клаузиуса:**

$$\frac{Q_{\text{необр}}}{T} < \Delta S$$

- **Выражение второго закона термодинамики:**

$$\frac{Q}{T} \leq \Delta S$$

Знак неравенства относится к необратимому процессу, а знак равенства — к обратимому процессу.

- **Уравнение Больцмана:**

$$S = k \cdot \ln w$$

- **Энтропия** есть мера беспорядка в макросистеме.
- **Постулат Больцмана:** все естественные процессы являются переходом от менее вероятных к более вероятным состояниям.

## §6

## Определение возможности и предела протекания процесса. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца

Определение возможности и предела протекания химической реакции — ключевая задача, решаемая на основе второго закона термодинамики.

Рассмотрим выражение второго закона термодинамики (1.29):

$$\frac{Q}{T} \leq \Delta S$$

Для изолированных систем, т. е. систем, в которых не происходит обмена между системой и окружающей средой ни энергией, ни веществом, выражение (1.29) примет вид

$$\Delta S \geq 0, \quad (1.30)$$

при этом знак неравенства относится к необратимому процессу (процессу одностороннему, самопроизвольному), а знак равенства — к обратимому процессу (состоянию равновесия).

Таким образом, изменение энтропии можно рассматривать как критерий для определения возможности и предела протекания процесса: *в изолированной системе самопроизвольно может протекать процесс, в результате которого энтропия системы растёт ( $\Delta S > 0$ ). При достижении равновесия энтропия системы максимальна ( $\Delta S = 0$ ).*

Существенное ограничение этого критерия заключается в том, что он может быть использован только для процессов, протекающих в изолированных системах. Реальные реакторы, в которых осуществляют химические реакции, нельзя рассматривать как изолированные системы.

Для более сложных систем вводят две новые функции состояния — энергию Гиббса и энергию Гельмгольца.

Рассмотрим второй закон термодинамики применительно к наиболее важным с точки зрения химии условиям протекания процессов: *изобарно-изотермическим*, когда реакция проводится в реакторе при атмосферном давлении и постоянной температуре; *изохорно-изотермическим*, имеющим место в герметичных автоклавах.

1. *Изобарно-изотермические ( $p, T = \text{const}$ ) условия.* По первому закону термодинамики для изобарных условий

$$Q_p = \Delta H$$

В этом случае выражение второго закона термодинамики (1.29) примет вид

$$\frac{\Delta H}{T} \leq \Delta S \quad \text{или} \quad \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (1.31)$$

Учитывая, что  $\Delta H = H_2 - H_1$  и  $\Delta S = S_2 - S_1$ , а также постоянство температуры, выражение (1.31) можно переписать:

$$(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) = (H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) \leq 0$$

Энтальпия  $H$  и энтропия  $S$  являются функциями состояния, температура  $T$  также обладает свойствами функции состояния. Следовательно, выражение  $(H - TS)$  также будет обладать свойствами функции состояния. Введя обозначение  $G = H - TS$ , получим

$$G_2 - G_1 = \Delta G \leq 0 \quad (1.32)$$

Новую функцию  $G = H - TS$  называют *энергией Гиббса* или *изобарно-изотермическим потенциалом*. В изобарно-изотермических условиях самопроизвольно может протекать только тот процесс, в результате которого энергия Гиббса уменьшается ( $\Delta G < 0$ ). При достижении равновесия энергия Гиббса минимальна ( $\Delta G = 0$ ). При этом в рассматриваемых условиях

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.33)$$

2. *Изохорно-изотермические* ( $V, T = \text{const}$ ) условия. По первому закону термодинамики для изохорных условий

$$Q_V = \Delta U$$

В этих условиях выражение второго закона термодинамики (1.29) примет вид

$$\frac{\Delta U}{T} \leq \Delta S \quad \text{или} \quad \Delta U - T\Delta S \leq 0 \quad (1.34)$$

Учитывая, что  $\Delta U = U_2 - U_1$  и  $\Delta S = S_2 - S_1$ , а также постоянство температуры, выражение (1.34) можно переписать:

$$(U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) = (U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1) \leq 0$$

Внутренняя энергия  $U$  и энтропия  $S$  являются функциями состояния, температура  $T$  также обладает свойствами функции состояния. Следовательно, и выражение  $(U - TS)$  будет обладать свойствами функции состояния.

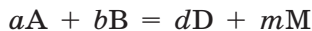
Введя обозначение  $A = U - TS$ , получим

$$A_2 - A_1 = \Delta A \leq 0 \quad (1.35)$$

Новую функцию  $A = U - TS$  называют *энергией Гельмгольца* или *изохорно-изотермическим потенциалом*. В *изохорно-изотермических условиях* самопроизвольно может протекать только тот процесс, в результате которого энергия Гельмгольца уменьшается ( $\Delta A < 0$ ). При достижении равновесия энергия Гельмгольца минимальна ( $\Delta A = 0$ ). При этом в рассматриваемых условиях

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (1.36)$$

Исходя из сказанного, можно сделать вывод, что определение знака  $\Delta G$  для изобарно-изотермических и  $\Delta A$  для изохорно-изотермических условий позволяет априори (заранее, до проведения эксперимента) определить возможность или невозможность проведения химического процесса. Так, для химической реакции



возможны следующие варианты:

а) при  $\Delta G = 0$  ( $\Delta A = 0$ ) система находится в состоянии термодинамического равновесия (предел протекания реакции в заданных условиях);

б) при  $\Delta G < 0$  ( $\Delta A < 0$ ) реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении (слева направо);

в) при  $\Delta G > 0$  ( $\Delta A > 0$ ) прямой процесс термодинамически невозможен, самопроизвольно может протекать только обратный процесс (справа налево).

Как же можно рассчитать  $\Delta G$  или  $\Delta A$  для интересующей нас реакции? Поскольку изобарно-изотермические условия проведения реакций используются гораздо чаще, чем изохорно-изотермические, далее рассмотрены расчёты на примере  $\Delta G$ . Изменение энергии Гельмгольца  $\Delta A$  может быть рассчитано на основе  $\Delta G$ .

Для процесса, протекающего при постоянном давлении:

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

Учитывая это, уравнение (1.33) можно переписать:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta A + p\Delta V$$

То есть  $\Delta G$  и  $\Delta A$  связаны так же, как  $\Delta H$  и  $\Delta U$ . Сравните:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + p\Delta V \text{ и} \\ \Delta G &= \Delta A + p\Delta V \end{aligned} \quad (1.37)$$

Поэтому справедливо следующее:

- Если в реакции участвуют только жидкие или твёрдые вещества, можно считать, что изменение объёма будет ничтожно. В результате можно принять  $\Delta G \approx \Delta A$ .

- Если в реакции участвуют только газообразные вещества, то величину  $p\Delta V$  можно выразить из уравнения Менделеева—Клапейрона, считая, что газ является идеальным:

$$p\Delta V = \Delta nRT, \quad (1.38)$$

где  $\Delta n$  — разность между суммой стехиометрических коэффициентов продуктов реакции и аналогичной суммой исходных веществ.

С учётом (1.38) уравнение (1.37) можно переписать в виде

$$\Delta G = \Delta A + \Delta nRT \quad (1.39)$$

- В случае реакций, протекающих с участием веществ, находящихся как в газообразном, так и в жидком или твёрдом состоянии, в расчётах по уравнению (1.39) в величину  $\Delta n$  не включают стехиометрические коэффициенты твёрдых и жидких веществ.

### Методы расчёта $\Delta G$

Энергия Гиббса является функцией состояния, т. е. её изменение в изобарно-изотермических условиях определяется только состоянием системы до и после процесса, но не зависит от пути процесса. Поэтому для расчёта  $\Delta G$  можно использовать приёмы, рассмотренные ранее в термохимии для расчёта  $\Delta H$ .

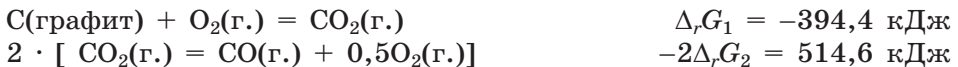
1. *Метод комбинирования реакций с известными  $\Delta_r G$ .* Комбинируя (складывая, вычитая, умножая и деля на коэффициенты) реакции с известными  $\Delta G$ , стремятся получить искомую реакцию, изменение энергии Гиббса которой нужно определить. Рассмотрим использование этого метода на простом примере. Известно:



Найти изменение энергии Гиббса следующей реакции:



Уравнение реакции (3) можно получить в результате следующей комбинации:



В итоге получим искомое уравнение реакции



и изменение энергии Гиббса этой реакции

$$\Delta_r G_3 = \Delta_r G_1 + 2\Delta_r G_2 = -394,4 + 514,6 = 120,2 \text{ кДж}$$

$\Delta_r G_3 > 0$ , следовательно, самопроизвольное протекание данной реакции невозможно.

2. *Использование стандартных энергий Гиббса образования веществ  $\Delta_r G_{298}^0$ .* В справочной литературе приводятся значения стандартных энергий Гиббса образования большого числа веществ. *Изменение энергии Гиббса химической реакции  $\Delta_r G_{298}^0$  равно сумме энергий Гиббса образования ( $\Delta_r G_{298}^0$ ) продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов.*

Так, для гипотетической реакции



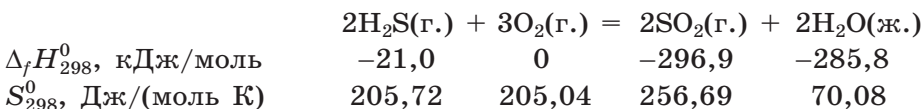
изменение энергии Гиббса может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta_r G_{298}^0 = (d\Delta_f G_{298D}^0 + m\Delta_f G_{298M}^0) - (a\Delta_f G_{298A}^0 + b\Delta_f G_{298B}^0)$$

**Стандартной энергией Гиббса образования вещества ( $\Delta_f G_{298}^0$ )** (индекс *f* — от англ. *formation* — образование) называют изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моль данного вещества из соответствующего количества простых веществ, взятых в термодинамически устойчивых модификациях в стандартных условиях. Энергия Гиббса образования вещества имеет размерность кДж/моль.

3. *Использование уравнения (1.33) в виде  $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0$ .* Это уравнение называют *уравнением Гиббса—Гельмгольца*. Оно связывает изменение энергии Гиббса реакции с её тепловым эффектом, энтропией и температурой, при которой проводится процесс. Методы расчёта тепловых эффектов, а также изменения энтропии реакций рассмотрены ранее. При использовании уравнения Гиббса—Гельмгольца необходимо учитывать, что тепловые эффекты реакций традиционно измеряются в килоджоулях (кДж), в то время как изменение энтропии — в джоулях на кельвин (Дж/К).

**Пример.** Рассчитать стандартную энергию Гиббса (изменение энергии Гиббса в процессе, протекающем в стандартных термодинамических условиях) реакции:



Справочные значения стандартных теплот образования и энтропии веществ — участников реакции приведены под формулами веществ.

Возможно ли самопроизвольное протекание этой реакции при 298 К?

**Решение.** Для расчёта стандартной энергии Гиббса реакции воспользуемся уравнением Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0$$

Тепловой эффект реакции определим, используя следствие из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= 2\Delta_f H_{298}^0 \text{SO}_2 + 2\Delta_f S_{298}^0 \text{H}_2\text{O} - 2\Delta_f H_{298}^0 \text{H}_2\text{S} - 3\Delta_f H_{298}^0 \text{O}_2 = \\ &= 2(-296,9) + 2(-285,8) - 2(-21,0) - 3 \cdot 0 = -1123,4 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$\Delta_r H_{298}^0 < 0$ , следовательно, реакция экзотермическая.

Аналогично можно рассчитать изменение энтропии:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= 2S_{298}^0 \text{SO}_2 + 2S_{298}^0 \text{H}_2\text{O} - 2S_{298}^0 \text{H}_2\text{S} - 3S_{298}^0 \text{O}_2 = \\ &= 2 \cdot 256,69 + 2 \cdot 70,08 - 2 \cdot 205,72 - 3 \cdot 205,04 = -373,02 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

$\Delta_r S_{298}^0 < 0$ , следовательно, реакция сопровождается уменьшением беспорядка.

Наконец,

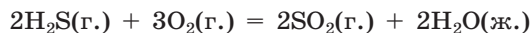
$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = \\ &= -1123,4 \text{ кДж} - 298 \text{ К} \cdot (-373,02 \text{ Дж/К}) \times \\ &\quad \times 10^{-3} \text{ кДж/Дж} = -1012,2 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$\Delta_r G_{298}^0 < 0$ , следовательно, эта реакция в стандартных условиях при  $T = 298 \text{ К}$  может протекать самопроизвольно.



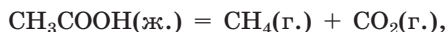
### Контрольные вопросы и упражнения

1. Можно ли использовать энтропию для предсказания возможности самопроизвольного протекания процесса? Существуют ли для этого ограничения? Если да, то какие?
2. Как изменение энергии Гиббса определяет направление химической реакции? В каких условиях энергия Гиббса может выступать в качестве критерия определения возможности самопроизвольного протекания процесса и состояния равновесия?
3. Можно ли предсказать направление самопроизвольного протекания процесса в изохорно-изотермических условиях? Как называется соответствующий критерий?
4. Для реакции

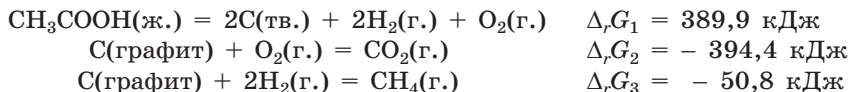


стандартная энергия Гиббса  $\Delta_r G_{298}^0 = -1012,2$  кДж. Рассчитайте изменение энергии Гельмгольца  $\Delta_r A_{298}^0$  этой реакции, приняв, что газы, участвующие в реакции, идеальные. Проанализируйте полученный результат.

5. Найдите изменение энергии Гиббса реакции



используя следующие данные:



Возможна ли данная реакция?

## ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Изменение энтропии ( $\Delta S$ )** — критерий для определения возможности и предела протекания процесса в изолированных системах.
- **Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ )** — критерий для определения возможности и предела самопроизвольного протекания процессов в изобарно-изотермических условиях.
- **Изменение энергии Гельмгольца ( $\Delta A$ )** — критерий для определения возможности и предела самопроизвольного протекания процессов в изохорно-изотермических условиях.
- $\Delta G$  и  $\Delta A$  связаны соотношениями  $\Delta G = \Delta A + p\Delta V$  или  $\Delta G = \Delta A + \Delta nRT$ .
- Стандартная энергия Гиббса реакции  $\Delta_r G_{298}^0$  может быть рассчитана несколькими методами:
  - 1) комбинированием реакций с известными  $\Delta_r G_{298}^0$ ;
  - 2) на основе стандартных энергий Гиббса образования веществ  $\Delta_f G_{298}^0$ ;
  - 3) с использованием уравнения Гиббса–Гельмгольца  $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0$ .

## §7

## Зависимость энтропии и энергии Гиббса от температуры

Для определения возможности и предела протекания химической реакции при температуре, отличной от 298 К, необходимо рассчитать изменение энергии Гиббса реакции ( $\Delta_r G_T^0$ ) в заданных условиях. Для этого используют уравнение Гиббса—Гельмгольца (1.33)

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0$$

В это уравнение температура входит в явном виде. Кроме того, тепловой эффект реакции ( $\Delta_r H_T^0$ ) и изменение энтропии ( $S_T^0$ ) также зависят от температуры. Температурная зависимость теплового эффекта описана в § 4. Зависимость изменения энтропии от температуры выражается уравнением, схожим с уравнением Кирхгофа:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (1.40)$$

$\Delta_r S_{298}^0$  легко вычислить, используя справочные данные по стандартным энтропиям веществ. Для расчёта  $\Delta_r S_T^0$  необходимо знать вид зависимости  $\Delta C_p$  от температуры. Так же как при расчёте  $\Delta_r H_T^0$ , в зависимости от поставленной задачи и требуемой точности для вычисления  $\Delta_r S_T^0$  используют разные подходы.

1. При необходимости получения точного результата по аналогии с расчётом  $\Delta_r H_T^0$  используют эмпирические уравнения зависимости теплоёмкости от температуры:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2},$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $c'$  — коэффициенты, индивидуальные для каждого вещества (приводятся в справочниках физико-химических величин). Тогда для реакции изменение изобарной теплоёмкости равно (уравнение 1.14)

$$C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$$

После подстановки (1.14) в (1.40) и последующего интегрирования получим

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^0 &= \\ &= \Delta_r S_{298}^0 + \Delta a \ln\left(\frac{T}{298}\right) + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c'}{2}\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right) \end{aligned} \quad (1.41)$$

Расчёты по уравнению (1.41) без привлечения вычислительной техники практически невозможны.

2. Для приближённых расчётов принимают, что молярная теплоёмкость вещества не зависит от температуры, при этом  $C_{p,m} = C_{p,m}^0$ . В этом случае (уравнение 1.16)

$$\Delta C_p = \Delta C_p^0 = \text{const}$$

Подстановка (1.16) в (1.40) с последующим интегрированием даёт

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta C_p^0 \ln\left(\frac{T}{298}\right) \quad (1.42)$$

Такое приближение не вносит большой погрешности, если интервал температур ( $T - 298$ ) невелик.

3. В некоторых случаях пренебрегают зависимостью энтропии от температуры. Тогда  $\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0$ . Это приближение может быть сопряжено с большими погрешностями и используется при грубых оценках.

В итоге полученные значения  $\Delta_r H_T^0$  и  $\Delta_r S_T^0$  подставляют в уравнение Гиббса—Гельмгольца, после чего делают вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции в заданных условиях.

**Пример.** Используя результаты расчётов  $\Delta_r H_T^0$  (см. пример, § 4):

$$\Delta_r H_{998}^0 = 417,57 \text{ кДж (приближённый расчёт);}$$

$$\Delta_r H_{998}^0 = 396,48 \text{ кДж (точный расчёт);}$$

$$\Delta_r H_{298}^0 = 376,45 \text{ кДж,}$$

определите возможность самопроизвольного протекания пиролиза метана при 725 °С по следующей схеме:

	$2\text{CH}_4(\text{г.}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2(\text{г.}) + 3\text{H}_2(\text{г.})$
$S_{298}^0$ , Дж/(моль · К)	186,19      200,80      130,60
$C_{p,m}^0$ , Дж/(моль · К)	35,79      43,93      28,83
$a$ , Дж/(моль · К)	17,45      23,46      27,28
$b \cdot 10^3$ , Дж/(моль · К <sup>2</sup> )	60,46      85,77      3,26
$c \cdot 10^6$ , Дж/(моль · К <sup>3</sup> )	-1,117      -58,34      —
$c' \cdot 10^{-5}$ , Дж · К/моль	—      —      0,502

Справочные данные, необходимые для расчётов, приведены под формулами веществ.

**Решение.** 1. Рассчитаем изменение энтропии данной реакции при 298 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= S_{298}^0 \text{C}_2\text{H}_2 + 3S_{298}^0 \text{H}_2 - 2S_{298}^0 \text{CH}_4 = \\ &= 200,80 + 3 \cdot 130,60 - 2 \cdot 186,19 = 220,22 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

$\Delta_r S_{298}^0 > 0$ , следовательно, при 298 К эта реакция сопровождается увеличением беспорядка.

2. Приближённый расчёт  $\Delta_r S_T^0$  при 725 °С проводим по уравнению (1.42), используя найденное ранее изменение изобарной теплоёмкости рассматриваемой реакции:  $\Delta C_p^0 = 58,74$  Дж/К.

$$\Delta_r S_{998}^0 = 220,22 + 58,74 \cdot \ln\left(\frac{998}{298}\right) = 291,23 \text{ Дж/К}$$

3. Для точного расчёта  $\Delta_r S_T^0$  при 725 °С используем уравнение (1.41) и найденные ранее (см. пример 1, § 4) изменения коэффициентов  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  и  $\Delta c'$ , обусловленные реакцией:  $\Delta a = 70,40$  Дж/К;  $\Delta b = -25,37 \cdot 10^{-3}$  Дж/К<sup>2</sup>;  $\Delta c = -56,11 \cdot 10^{-6}$  Дж/К<sup>3</sup>;  $\Delta c' = 1,506 \cdot 10^5$  Дж · К.

В итоге получаем

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{998}^0 &= 220,22 + 70,40 \cdot \ln\left(\frac{998}{298}\right) + \\ &+ \frac{-56,11 \cdot 10^{-6}}{2} = (998^2 - 298^2) - \frac{1,506 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{998^2} - \frac{1}{298^2}\right) = 262,87 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

4. Используя уравнение Гиббса–Гельмгольца, найдём изменение энергии Гиббса реакции:

$$1) \Delta_r G_{998}^0 = \Delta_r H_{998}^0 - T \Delta_r S_{998}^0 = 417,57 - 998 \cdot 291,23 \cdot 10^{-3} = 126,92 \text{ кДж (приближённый расчёт);}$$

$$2) \Delta_r G_{998}^0 = \Delta_r H_{998}^0 - T \Delta_r S_{998}^0 = 396,48 - 998 \cdot 262,87 \cdot 10^{-3} = 134,14 \text{ кДж (точный расчёт);}$$

$$3) \Delta_r G_{998}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = 376,45 - 998 \cdot 220,22 \cdot 10^{-3} = 156,67 \text{ кДж (грубая оценка).}$$

Как видно,  $\Delta_r G_{998}^0 > 0$ , следовательно, самопроизвольное протекание пиролиза метана при  $T = 998$  К невозможно.

**Ответ.**  $\Delta_r G_{998}^0 = 126,92$  кДж (приближённый расчёт);  $\Delta_r G_{998}^0 = 134,14$  кДж (точный расчёт);  $\Delta_r G_{998}^0 = 156,67$  кДж (грубая оценка).

Кроме того, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Результаты точных и приближённых расчётов  $\Delta_r G_T^0$  отличаются друг от друга незначительно. Поэтому к достаточно громоздким вычислениям, относящимся к учёту влияния температуры на тепловой эффект и изменение энтропии реакции, стоит приступать лишь тогда, когда простейшие расчёты по формуле  $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0$  дают значение  $\Delta_r G_T^0$ , близкое к нулю.



## Контрольные вопросы и упражнения

- К какому виду процессов (самопроизвольные или несамопроизвольные) относится растворение кислорода в воде, если известно, что оно сопровождается убылью энергии Гиббса?
- Используя уравнение Гиббса–Гельмгольца, выясните влияние температуры на возможность самопроизвольного протекания процессов при следующих условиях: а)  $\Delta_r H > 0$  и  $\Delta_r S > 0$ ; б)  $\Delta_r H > 0$ , а  $\Delta_r S < 0$ ; в)  $\Delta_r H < 0$ , а  $\Delta_r S > 0$ ; г)  $\Delta_r H < 0$  и  $\Delta_r S < 0$ . В каких из приведённых случаев процесс самопроизволен: при любой температуре; при высоких температурах; при низких температурах; ни при каких температурах?
- Определите возможность синтеза аммиака из простых веществ при температуре 750 К, рассчитав  $\Delta_r G_T^0$ . При вычислениях используйте полученные ранее значения  $\Delta_r H_T^0$  (см. упражнение 6, § 4).

	$\text{N}_2(\text{г.}) + 3\text{H}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{г.})$
$S_{298}^0$ , Дж/(моль · К)	191,50    130,60    192,50
$C_{p, m}^0$ , Дж/(моль · К)	29,10    28,83    35,65
$a$ , Дж/(моль · К)	27,87    27,28    29,80
$b \cdot 10^3$ , Дж/(моль · К <sup>2</sup> )	4,27    3,26    25,48
$c \cdot 10^6$ , Дж/(моль · К <sup>3</sup> )	—    —    —
$c' \cdot 10^{-5}$ , Дж · К/моль	—    0,502    -1,67

Справочные данные для расчётов приведены под формулами веществ. Сравните результаты точного ( $\Delta_r G_{T \text{ точн}}^0$ ) и приближённого ( $\Delta_r G_{T \text{ пригл}}^0$ ) расчётов, определив абсолютную  $\eta_{\text{абс}}$  (кДж) и относительную  $\eta_{\text{отн}}$  (%) погрешности:

$$\eta_{\text{абс}} = \left| \Delta_r G_{T \text{ точн}}^0 - \Delta_r G_{T \text{ пригл}}^0 \right|$$

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta_{\text{абс}}}{\left| \Delta_r G_{T \text{ точн}}^0 \right|} \cdot 100\%$$

## ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- При точных расчётах используется следующая зависимость энтропии реакции от температуры:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r a \ln\left(\frac{T}{298}\right) + \Delta_r b (T - 298) + \frac{\Delta_r c}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2}\right)$$

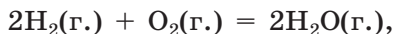
- Для приближённых расчётов зависимость имеет вид

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r C_p \ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

- Энергия Гиббса химической реакции при заданной температуре рассчитывается по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

Любой процесс, любая реакция протекают во времени. Одни процессы заканчиваются относительно быстро — за доли секунды, за минуты или часы; другие требуют для своего завершения десятки, сотни, миллионы лет. С точки зрения технологии реакции, протекающие слишком быстро (часто — в виде взрыва), неудобны, так как ими трудно управлять. Однако слишком медленные реакции также неудобны — они не позволяют получать продукты в заметных количествах. Возникает важная задача: как ускорить медленные и затормозить быстрые реакции. В связи с этим важно знать, от каких факторов зависит скорость процессов, каким закономерностям она подчиняется. Если химическая термодинамика даёт принципиальный ответ о возможности процессов в данных условиях, то химическая кинетика изучает закономерности протекания химических процессов во времени, их механизмы; зависимости скорости процесса от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и присутствия катализаторов. Часто термодинамическая возможность той или иной реакции вовсе не означает, что удастся получить продукты этой реакции в разумные сроки. Наглядным примером может быть реакция образования воды из простых веществ:



для которой при 25 °С изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_{298}^0 = -457,2$  кДж. Столь большая отрицательная величина  $\Delta_r G_{298}^0$  означает, что реакция термодинамически возможна и после достижения равновесия (химические равновесия рассматриваются в следующей главе) равновесная смесь будет состоять фактически только из воды. Однако на практике в реакторе, заполненном стехиометрической смесью водорода и кислорода, вода не обнаруживается. По расчётам, смесь достигнет равновесного состояния лишь через  $10^{17}$  лет (это время много больше возраста Вселенной!). Если же инициировать реакцию смеси водорода и кислорода, то произойдёт взрыв — реакция закончится за доли секунды. В присутствии платины как катализатора водород вполне спокойно реагирует с кислородом. Этот пример показывает, насколько важно иметь информацию о реальных скоростях химических реакций в конкретных условиях их протекания.

**Химическая кинетика** — раздел физической химии, изучающий скорости протекания химических процессов и их механизм. Знание закономерностей и механизма протекания реакций, в свою очередь, позволяет сознательно управлять химическими процессами.

## §8

## Скорость химической реакции и факторы, влияющие на неё

**Скорость химической реакции** равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства.

В зависимости от характера реакционного пространства различают гомогенные и гетерогенные реакции. *Гомогенной* называется реакция, протекающая в однородной среде (газовая смесь или раствор). *Гетерогенные реакции* протекают на границе раздела фаз, например твёрдой и жидкой, твёрдой и газообразной.

**Гомогенные реакции.** Реакционным пространством гомогенных реакций является объём, заполненный реагентами. Поскольку отношение количества вещества  $n$  к объёму  $V$  называется молярной концентрацией  $C$ , то **скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации реагентов или продуктов реакции в единицу времени**. Это определение справедливо, если объём не меняется во времени.

Запишем уравнение химической реакции



где А и В — реагенты; D и E — продукты реакции;  $a$ ,  $b$ ,  $d$  и  $e$  — стехиометрические коэффициенты.

В самом начале реакции ( $\tau = 0$ ) в реакционной смеси содержатся только реагенты, продуктов реакции пока нет. Концентрации реагентов равны исходным, продуктов — нулю:  $\tau = 0$ ;  $C_A = C_{0A}$ ;  $C_B = C_{0B}$ ;  $C_{0D} = 0$ ;  $C_{0E} = 0$ .

По ходу реакции концентрации реагентов уменьшаются, продуктов растут. Изменение концентраций одного из реагентов, например А, и одного из продуктов реакции, например D, графически представлено на рисунке 2.1.

Выберем интервал времени  $\tau_1 - \tau_2$ . За это время концентрация вещества А уменьшилась от  $C_{1A}$  до  $C_{2A}$ , концентрация вещества D, напротив, увеличилась от  $C_{1D}$  до  $C_{2D}$ , т. е.  $\Delta C_A = C_2 - C_{1A} < 0$ ,  $\Delta C_D = C_{2D} - C_{1D} > 0$ . Скорость реакции — величина положительная

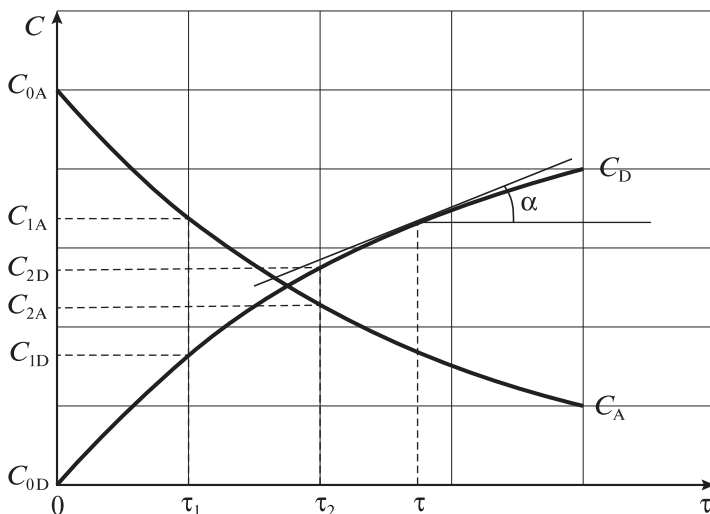


Рис. 2.1. Зависимость концентрации реагента А и продукта реакции D от времени. Тангенс угла наклона касательной, проведённой к графику в момент времени  $\tau$ , равен скорости реакции в момент времени  $\tau$

всегда. Поэтому в соответствии с приведённым выше определением, с учётом стехиометрических коэффициентов и характера изменения концентрации во времени (увеличивается или уменьшается) выражение для скорости приведённой выше гомогенной химической реакции имеет вид

$$w_{\text{ср}} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta C_A}{\Delta \tau} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta C_B}{\Delta \tau} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta C_D}{\Delta \tau} = \frac{1}{e} \cdot \frac{\Delta C_E}{\Delta \tau} \quad (2.1)$$

Если скорость реакции определяется по изменению концентрации реагента, то в выражении для скорости используется знак «-».

Скорость реакции, определённая в интервале времени, называется *средней скоростью*. Уравнение (2.1) определяет среднюю скорость  $w_{\text{ср}}$  за время  $\Delta \tau$ . При уменьшении интервала  $\Delta \tau$ , когда  $\Delta \tau \rightarrow 0$ , мы получим выражение для *истинной, или мгновенной, скорости*  $w$ :

$$w = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{dC}{d\tau},$$

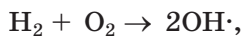
которая графически представляет собой тангенс угла наклона касательной, проведённой к графику зависимости концентрации от времени в момент времени  $\tau$  (см. рис. 2.1),  $w = \text{tg} \alpha$ .

Для приведённой выше реакции выражение для истинной скорости в момент времени  $\tau$  имеет вид

$$w = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dC_A}{d\tau} = -\frac{1}{d} \frac{dC_B}{d\tau} = \frac{1}{b} \frac{dC_D}{d\tau} = \frac{1}{e} \cdot \frac{dC_E}{d\tau} \quad (2.2)$$

Скорость гомогенной реакции имеет размерность [концентрация/время], в частности, если концентрация измеряется в молях на литр, а время — в секундах, то скорость будет иметь размерность [моль/(л · с)].

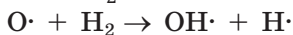
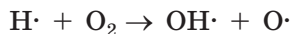
Уравнения химических реакций, как правило, не соответствуют реальному пути перехода исходных веществ в продукты. В действительности почти всегда реагенты сначала превращаются в неустойчивые промежуточные вещества (интермедиаты) — частицы с высокой реакционной активностью (радикалы, ионы и т. д.). Затем эти частицы легко вступают во взаимодействие как друг с другом, так и с исходными веществами. В результате возникает сложная система одновременно протекающих реакций, которые в конечном итоге приводят к образованию продуктов. Так, молекулярные водород и кислород никогда напрямую не образуют воду. Начальной стадией является образование двух гидроксильных *радикалов*



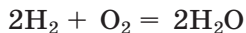
каждый из которых взаимодействует с водородом:



Далее возникает целая цепочка вторичных реакций, таких как:



Общее число возможных стадий может достигать нескольких десятков. При суммировании всех стадий этого процесса получится уравнение



Совокупность всех реакций, которые в данных условиях приводят к превращению исходных веществ в конечные продукты, называют *механизмом химической реакции*. Выяснение механизмов химических реакций — основная задача химической кинетики.

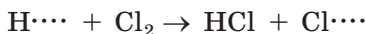
Каждая стадия механизма реакции — *элементарная реакция*, в которой превращение происходит без образования каких-либо интермедиатов, т. е. протекает именно так, как записано в соответствующем уравнении реакции. Главной характеристикой реакций

является их *молекулярность* — число частиц, участвующих в элементарной реакции. Элементарные реакции бывают только трёх типов.

1. *Мономолекулярные* — элементарные реакции распада и изомеризации, в которых участвует только *одна молекула*. Разрыв связей в исходной молекуле происходит под действием света или при нагревании, например:

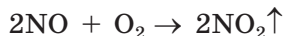


2. В *бимолекулярных* реакциях происходит столкновение *двух частиц*, при этом одни связи разрываются, а другие образуются, например:



Бимолекулярные реакции — самый распространённый тип элементарных реакций. Все приведённые выше стадии механизма реакции взаимодействия молекулярных водорода и кислорода относятся к бимолекулярным реакциям.

3. В *тримолекулярных* реакциях, встречающихся относительно редко, одновременно сталкиваются *три молекулы*, например:



Реакции с молекулярностью более трёх экспериментально не наблюдаются. Главная причина — очень малая вероятность одновременного столкновения четырёх и более частиц.

Скорость гомогенной реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора.

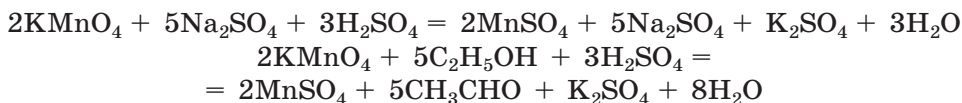


### Демонстрационные опыты

#### Зависимость скорости гомогенной реакции от разных факторов

##### 1. Природа реагентов

В пробирку налить 1 мл разбавленного раствора перманганата калия и 5 мл 1М раствора серной кислоты. Полученный раствор перемешать и разлить поровну в две пробирки. В одну из них добавить 5—6 капель раствора сульфита натрия, в другую внести 5—6 капель этилового спирта. Отметить время обесцвечивания раствора в том и другом случае. Сделать вывод о влиянии природы одного из реагентов (восстановителя) на скорость процесса. Уравнения протекающих реакций:



## 2. Концентрация реагентов

В одну пробирку налить 5 мл 0,5М раствора тиосульфата натрия, в другую — 1 мл раствора тиосульфата натрия и 4 мл дистиллированной воды. Раствор во второй пробирке тщательно перемешать. Затем в каждую из пробирок по возможности одновременно добавить по 2 мл 0,5М раствора серной кислоты. Отметить время помутнения раствора в том и другом случае (наблюдение лучше проводить на тёмном фоне). Сделать вывод о влиянии концентрации реагента на скорость реакции. Уравнение протекающей реакции:



## 3. Температура

В две пробирки налить по 5 мл 0,1М раствора тиосульфата натрия. Одну из пробирок поместить на несколько минут в стакан с холодной водой, другую — в стакан с горячей водой. Затем добавить в обе пробирки по 1 мл 0,5М раствора серной кислоты. Отметить время помутнения раствора в том и другом случае. Сделать вывод о влиянии температуры на скорость реакции.

## 4. Влияние катализатора

В две пробирки налить по 2 мл 3%-ного раствора пероксида водорода. В одну из пробирок добавить 2—3 капли 0,3М раствора хлорида железа(III) или бихромата калия. Сравнить интенсивность газовыделения в обоих случаях. Сделать вывод о влиянии присутствия катализатора на скорость реакции. Уравнение протекающей реакции:



**Гетерогенные реакции** протекают только на границе раздела фаз. Реакционным пространством является эта граница. Скорость гетерогенной химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени на единице площади соприкосновения реагентов:

$$w_{\text{ср}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t}; w = \pm \frac{dn}{S \cdot dt}$$

Скорость гетерогенных реакций имеет размерность [количество вещества/(площадь соприкосновения · время)], в частности, если площадь измеряется в квадратных метрах, а время — в секундах, то размерность скорости будет [моль/(м<sup>2</sup> · с)]. Кинетика гетерогенных реакций сложнее, чем гомогенных, что связано с их многостадийностью. Подробное описание таких реакций выходит за рамки данного курса.



## Контрольные вопросы и упражнения

1. Дайте определение скорости химической реакции.
2. Может ли скорость реакции иметь отрицательное значение? Что означает знак «минус» в выражении (2.1)?
3. В чём различие гомогенной и гетерогенной реакций? В каких единицах измеряется скорость гомогенной реакции?
4. Что называется механизмом химической реакции?
5. Дайте определение молекулярности реакции. Какие значения молекулярности реакции возможны? Может ли молекулярность иметь дробное значение?
6. В результате химических реакций за 30 с в реакторе объёмом 1 л израсходованы следующие массы веществ: а)  $\text{H}_2$  — 2 г; б)  $\text{CO}$  — 19 г; в)  $\text{SO}_3$  — 20 г. Какая из этих реакций протекает быстрее? Ответ подтвердите расчётами.
7. В колбу объёмом 2 л поместили смесь газообразных водорода и иода. В результате реакции образования иодоводорода количество иода уменьшилось на  $2 \cdot 10^{-3}$  моль за 25 с. Рассчитайте скорость реакции.

## ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Скорость химической реакции** равна изменению количества вещества в единицу времени в единице реакционного пространства.
- **Скорость гомогенной реакции** равна изменению концентрации реагентов или продуктов реакции в единицу времени.
- **Механизмом химической реакции** называют совокупность всех элементарных реакций, которые в данных условиях приводят к превращению исходных веществ в конечные продукты.
- **Элементарная реакция** — отдельная стадия механизма реакции, в которой превращение происходит без образования каких-либо интермедиатов.
- **Молекулярность** — число частиц, участвующих в элементарной реакции. Молекулярность может быть равна 1, 2 или 3.

## §9

## Зависимость скорости реакции от концентрации

Опыт показывает, что подавляющее большинство реакций ускоряется при увеличении концентрации реагентов. Количественно зависимость скорости реакции от концентрации выражается **основным постулатом химической кинетики** (К. Гульдберг, П. Вааге,

1879 г.): *скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведённым в некоторые степени.* Так, для гипотетической реакции



скорость описывается уравнением

$$w = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y \quad (2.3)$$

Коэффициент  $k$  в этом уравнении называют *константой скорости реакции*. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Физический смысл константы скорости:  $k$  численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Скорость реакции  $w$  и константа скорости  $k$  могут различаться размерностями: скорость гомогенной реакции всегда имеет размерность [концентрация/время]; размерность константы скорости зависит от значений  $x$  и  $y$ .

Показатели степени  $x$ ,  $y$  — некоторые числа, которые называют *порядком реакции по веществам А и В* соответственно. Как видно из уравнения (2.3), порядок по веществу характеризует степень влияния концентрации данного вещества на скорость процесса: чем выше порядок по веществу, тем сильнее влияние концентрации вещества на скорость реакции. Сумму показателей степеней  $x + y$  называют *общим порядком реакции*.

Для элементарных реакций общий порядок равен молекулярности, а порядки по веществам равны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для сложной многостадийной реакции порядок реакции по веществу может не совпадать с коэффициентом при данном веществе в уравнении реакции. Он может быть положительным или отрицательным, целым или дробным.

Константа скорости и порядок реакции — важнейшие кинетические характеристики реакции.

### Формальная кинетика реакций целого порядка

В ходе реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, продуктов увеличиваются. Формальная кинетика предлагает кинетические уравнения, описывающие изменения концентрации реагентов и продуктов реакции во времени. При этом формальная кинетика не учитывает природу веществ, участвующих в реакции.

Рассмотрим кинетические уравнения для односторонних реакций целого порядка.

**Реакции нулевого порядка** в общем виде можно представить уравнением



По определению скорость рассматриваемой реакции

$$w = -\frac{dC_A}{d\tau}$$

Однако согласно основному постулату химической кинетики

$$w = k_0 \cdot C_A^0$$

Нижний индекс «0» при константе скорости указывает на порядок реакции.

Приравняв правые части обоих уравнений ( $C_A^0 = 1$ ), получим кинетическое уравнение для реакции нулевого порядка в дифференциальной форме

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_0 \quad (2.4)$$

Для практического использования уравнение (2.4) необходимо проинтегрировать. Вначале проведём разделение переменных, т. е. преобразуем уравнение (2.4) так, чтобы левая часть зависела только от  $C_A$ , а правая — только от  $\tau$ . Для этого умножим обе части уравнения на  $d\tau$ . Получим

$$dC_A = -k_0 d\tau \quad (2.5)$$

Затем проинтегрируем уравнение (2.5) в пределах от начальной концентрации  $C_A^0$  при  $\tau = 0$  до текущей концентрации  $C_A$  в момент времени  $\tau$ :

$$\int_{C_{0A}}^{C_A} dC_A = - \int_0^{\tau} k_0 d\tau$$

В итоге получим

$$C_A = C_{0A} - k_0 \tau \quad (2.6)$$

Важно отметить, что уравнение (2.6) справедливо для любой химической реакции нулевого порядка.

Уравнение (2.6) представляет собой прямую линию в координатах  $C_A - \tau$  (рис. 2.2) с тангенсом угла наклона, равным константе скорости  $k_0$ . В реакциях нулевого порядка концентрация реагента убывает линейно.

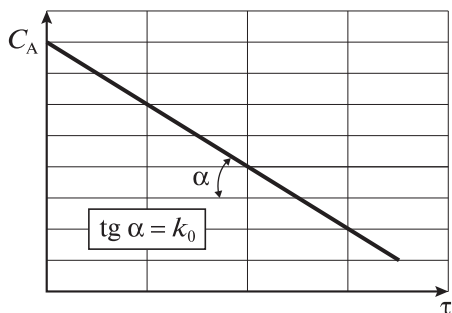


Рис. 2.2. Зависимость концентрации реагента от времени для реакции нулевого порядка

скорости реакции ( $k_0 = [\text{концентрация}/\text{время}]$ ).

Большинство известных реакций нулевого порядка представляют собой гетерогенные реакции, например разложение аммиака на платине ( $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ).

**Реакции первого порядка** в общем виде также можно представить уравнением



Однако скорость такой реакции прямо пропорциональна концентрации реагента ( $C_A^1$ ):

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A$$

Разделяя переменные

$$\frac{dC_A}{C_A} = -k_1 d\tau$$

и интегрируя полученное уравнение в пределах от начальной концентрации  $C_{0A}$  при  $\tau = 0$  до текущей концентрации  $C_A$  в момент времени  $\tau$ :

$$\int_{C_{0A}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = - \int_0^{\tau} k_1 d\tau,$$

получим

$$\ln C_A = \ln C_{0A} - k_1 \tau \quad (2.9)$$

Уравнение (2.9) справедливо для всех реакций первого порядка. В координатах  $\ln C_A - \tau$  оно представляет собой прямую линию (рис. 2.3) с тангенсом угла наклона, равным константе скорости  $k_1$ .

Из уравнения (2.6) можно получить выражения для константы скорости  $k_0$ :

$$k_0 = \frac{C_{0A} - C_A}{\tau}, \quad (2.7)$$

и времени полупревращения  $\tau_{1/2}$ :

$$\tau_{1/2} = \frac{C_{0A}}{2k_0} \quad (2.8)$$

Для реакции нулевого порядка  $\tau_{1/2}$  пропорционально начальной концентрации реагента. Размерность  $k_0$  совпадает с размерностью

Константа скорости  $k_1$  в соответствии с уравнением (2.9)

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \left( \frac{C_{0A}}{C_A} \right) \quad (2.10)$$

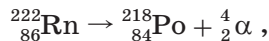
Размерность константы скорости реакции первого порядка соответствует обратному времени ( $k_1 = [1/\text{время}]$ ).

Время полупревращения  $\tau_{1/2}$ , когда  $C_A = 0,5 \cdot C_{0A}$ , можно получить из уравнения (2.9):

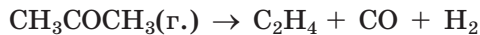
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln C_{0A} - \ln(0,5 \cdot C_{0A})}{k_1} = \frac{\ln \left( \frac{C_{0A}}{0,5 \cdot C_{0A}} \right)}{k_1} = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad (2.11)$$

т. е. для реакций первого порядка время полупревращения не зависит от начальной концентрации реагирующего вещества.

Известно довольно много реакций первого порядка. Например, к ним относятся радиоактивный распад:



разложение паров ацетона:



**Реакции второго порядка.** К ним можно отнести, в частности, реакции типа



Для таких реакций кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dC_A}{d\tau} = 2k_2 C_A^2$$

Множитель «2» возникает из-за стехиометрического коэффициента перед реагирующим веществом А. Обычно этот множитель включают в константу скорости. Разделение переменных и последующее интегрирование приводит к следующему результату:

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{0A}} + k_2 \tau \quad (2.12)$$

Уравнение (2.12) представляет собой прямую линию в координатах  $1/C_A - \tau$  с тангенсом угла наклона, равным  $k_2$  (рис. 2.4).

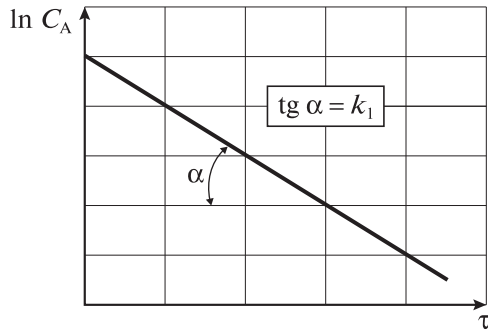


Рис. 2.3. Зависимость  $\ln C_A$  от времени для реакции первого порядка

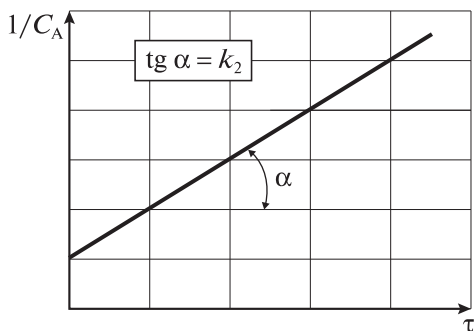


Рис. 2.4. Зависимость единицы, делённой на концентрацию, от времени для реакции второго порядка

Константа скорости в соответствии с уравнением (2.12):

$$k_2 = \frac{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{0A}}}{\tau} \quad (2.13)$$

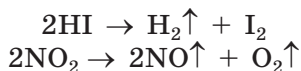
Размерность константы скорости второго порядка соответствует произведению обратного времени и обратной концентрации ( $k_2 = [1/(\text{концентрация} \cdot \text{время})]$ ).

Время полупревращения в соответствии с уравнением (2.12):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_{0A}} \quad (2.14)$$

Для реакций второго порядка  $\tau_{1/2}$  обратно пропорционально исходной концентрации реагента.

Примеры реакций второго порядка:



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Что называется константой скорости реакции и от каких факторов она зависит?
2. Сформулируйте основной постулат химической кинетики.
3. Что называется кинетическим порядком химической реакции?
4. Почему молекулярность реакции не всегда совпадает с порядком реакции?
5. Выведите кинетические уравнения (зависимость концентрации реагента от времени, уравнения для константы скорости и времени полупревращения) для реакций третьего порядка типа  $3A \rightarrow \text{Продукты}$ .
6. Период полураспада радиоактивного изотопа  $^{14}\text{C}$  — 5730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание  $^{14}\text{C}$  в котором составляло 72 % от нормального. Каков возраст дерева?

## ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Основной постулат химической кинетики.** Скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведённых в некоторые степени:

$$w = k \cdot C_A^x \cdot C_B^y$$

- **Константа скорости  $k$**  численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице.
- **Кинетические уравнения реакций нулевого порядка:**

$$C = C_0 - k_0\tau; \quad k_0 = \frac{C_0 - C}{\tau}; \quad \tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k_0}$$

- **Кинетические уравнения реакций первого порядка:**

$$\ln C = \ln C_0 - k_1\tau; \quad k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \left( \frac{C_0}{C} \right); \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

- **Кинетические уравнения реакций второго порядка:**

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2\tau; \quad k_2 = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}}{\tau}; \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot C_0}$$

## § 10

## Методы определения кинетического порядка реакции

Как уже отмечалось, кинетический порядок реакции может быть определён только экспериментально, на основе анализа изменения концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции во времени.

Рассмотрим некоторые распространённые методы определения кинетического порядка реакции.

**Метод начальных скоростей**

Суть метода заключается в том, что одну и ту же реакцию проводят несколько раз, изменяя концентрации реагентов и определяя скорость реакции в начальный момент. Затем составляют уравнения зависимости скорости реакции от концентрации реагентов в соответствии с основным постулатом химической кинетики. Решая получившуюся систему уравнений, находят частные кинетические порядки реакции и константу скорости.

**Пример**

Скорость реакции



измеряли по скорости образования осадка  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Были получены следующие данные:

Номер опыта	$[\text{HgCl}_2]$ , моль/л	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ , моль/л	$w$ , моль/(л·с)
1	0,020	0,020	$6,24 \cdot 10^{-8}$
2	0,048	0,020	$1,50 \cdot 10^{-7}$
3	0,020	0,033	$1,70 \cdot 10^{-7}$

Определите порядок реакции по каждому веществу, общий кинетический порядок, константу скорости. Приведите кинетическое уравнение реакции.

**Решение**

На основе основного постулата химической кинетики составим выражения для скорости данного процесса:

$$w = k \cdot [\text{HgCl}_2]^x \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^y$$

$$w_1 = 6,24 \cdot 10^{-8} = k \cdot 0,020^x \cdot 0,020^y$$

$$w_2 = 1,50 \cdot 10^{-7} = k \cdot 0,048^x \cdot 0,020^y$$

$$w_3 = 1,70 \cdot 10^{-7} = k \cdot 0,020^x \cdot 0,033^y$$

Мы имеем систему из трёх уравнений с тремя неизвестными, имеющую однозначное решение. Видно, что в первом и втором уравнениях концентрация оксалат-иона ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) одинакова. Разделив, например, второе уравнение на первое:

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{1,50 \cdot 10^{-7}}{6,24 \cdot 10^{-8}} = \frac{k \cdot 0,048^x \cdot 0,020^y}{k \cdot 0,020^x \cdot 0,020^y},$$

и сократив одинаковые члены в числителе и знаменателе, получим

$$\frac{15,0}{6,24} = \left(\frac{4,8}{2}\right)^x, \text{ или } 2,40 = 2,4^x$$

Откуда  $x = 1$ , т. е. данная реакция имеет первый порядок по  $\text{HgCl}_2$ .

Аналогично определим порядок реакции по оксалат-иону. В первом и третьем уравнениях одинакова концентрация хлорида ртути(II). Разделив третье уравнение на первое:

$$\frac{w_3}{w_1} = \frac{1,70 \cdot 10^{-7}}{6,24 \cdot 10^{-8}} = \frac{k \cdot 0,020^x \cdot 0,033^y}{k \cdot 0,020^x \cdot 0,020^y},$$

и сократив одинаковые члены в числителе и знаменателе, получим

$$\frac{17,0}{6,24} = \left(\frac{3,3}{2}\right)^y, \text{ или } 2,72 = 1,65^y$$

Откуда  $y = 2$ , т.е. данная реакция имеет второй порядок по  $C_2O_4^{2-}$ .  
Общий кинетический порядок реакции будет равен сумме частных кинетических порядков, т.е. 3.

Для расчёта константы скорости можно использовать любое из приведённых уравнений, например первое:

$$w_1 = 6,24 \cdot 10^{-8} = k \cdot 0,020^1 \cdot 0,020^2$$

Откуда  $k = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2 / (\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ .

В итоге кинетическое уравнение рассматриваемой реакции имеет вид

$$w = 7,8 \cdot 10^{-3} \cdot [HgCl_2] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$$

### Метод определения порядка реакции по периоду полупревращения (метод Оствальда)

Метод основан на изучении зависимости периода полупревращения вещества от его начальной концентрации. В § 9 было показано, что для реакции нулевого порядка время полупревращения прямо пропорционально исходной концентрации реагента, для реакции первого порядка время полупревращения не зависит от  $C_0$ , для реакции второго порядка обратно пропорционально  $C_0$ .

По характеру зависимости  $\tau_{1/2}$  от  $C_0$  нетрудно сделать вывод о порядке реакции по данному веществу.

#### Метод подстановки

Метод основан на анализе зависимости концентрации реагента от времени. Этот метод можно использовать как в *аналитическом*, так и в *графическом* варианте.

В *аналитическом варианте* экспериментальные данные подставляют в уравнения для констант скорости реакций нулевого, первого и второго порядков (см. § 9). Правильность выбора уравнения проверяется по тому, насколько хорошо сохраняется постоянство константы скорости, вычисленной по уравнению соответствующего порядка. Постоянные значения  $k_n$  в пределах ошибок эксперимента свидетельствует о правильности выбора порядка реакции.

Следует отметить, что этот метод довольно трудоёмок. Его нельзя использовать, если порядок реакции дробный.

Сущность *графического варианта* метода заключается в том, что стремятся найти координаты, в которых экспериментальные данные изменения концентрации реагентов во времени дадут прямую.

Выше было показано, что в зависимости от кинетического порядка реакции имеют различные координаты линеаризации.

### Пример

Реакция омыления метилацетата описывается уравнением



При 298 К для этой реакции получены следующие кинетические данные:

Время, мин	3	5	7	10	15	25
$C_{\text{NaOH}}$ , ммоль/л	7,40	6,34	5,50	4,64	3,63	2,54

Исходные концентрации щёлочи и эфира одинаковы и равны 10,0 ммоль/л. Определите порядок реакции и константу скорости.

### Решение

Применим графический вариант метода подстановки. Для построения графиков составим вспомогательную таблицу, куда внесём все необходимые для построения графиков данные:

$\tau$ , мин	0	3	5	7	10	15	25
$C_{\text{NaOH}}$ , ммоль/л	10	7,40	6,34	5,50	4,64	3,63	2,54
$\ln C_{\text{NaOH}}$	2,30	2,00	1,85	1,70	1,53	1,29	0,93
$1/C_{\text{NaOH}}$	0,100	0,135	0,158	0,182	0,216	0,275	0,394

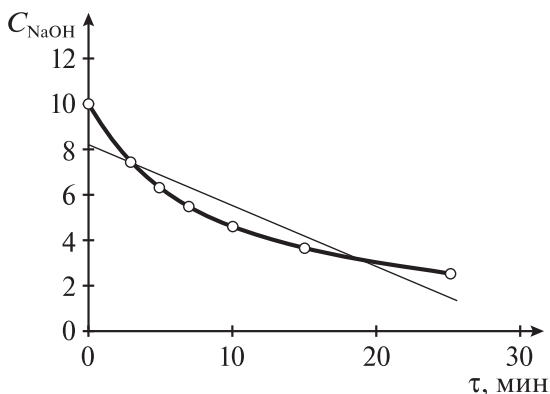


Рис. 2.5. Зависимость концентрации NaOH от времени в координатах  $C_{\text{NaOH}} - \tau$  (координаты нулевого порядка)

Построим графики  $C_{\text{NaOH}} - \tau$  для нулевого порядка,  $\ln C_{\text{NaOH}} - \tau$  для первого порядка и  $1/C_{\text{NaOH}} - \tau$  для второго порядка (рис. 2.5; 2.6; 2.7).

Как видно из приведённых графиков, лучшая линеаризация достигается в координатах  $1/C_{\text{NaOH}} - \tau$ , что говорит о том, что рассматриваемая реакция относится к реакциям второго порядка.

Тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс ( $\operatorname{tg}\alpha$ ) равен константе скорости реакции. Для нахождения тангенса угла наклона выберем любые две точки, лежащие на прямой, например крайние:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{0,394 - 0,100}{25 - 0} = 0,0118,$$

т.е.  $k = 0,0118$  л/(ммоль  $\times$  мин). Размерность константы скорости для реакции второго порядка равна  $[1/(\text{концентрация} \times \text{время})]$ . В данном случае концентрация измеряется в ммоль/л, а время в мин.

**Метод Вант-Гоффа** основан на использовании выражения

$$w = kC^n,$$

которое после логарифмирования даёт

$$\ln w = \ln k + n \cdot \ln C \quad (2.15)$$

На графике (рис. 2.8) в координатах  $\ln w - \ln C$  полученная зависимость представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона к оси  $\ln C$ , равным  $n$ .

Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси  $\ln w$ , равен  $\ln k$ . Скорость реакции определяется тангенсом угла наклона касательной к кривой  $C - \tau$  относительно оси времени. Различают два варианта метода. В первом варианте скорость определяется в начальный момент реакции в условиях отсутствия продуктов реакции, которые могут оказывать на неё влияние (рис. 2.9).

Порядок реакции  $n_c$ , определяемый в этом варианте метода, называется концентрационным или истинным порядком реакции.

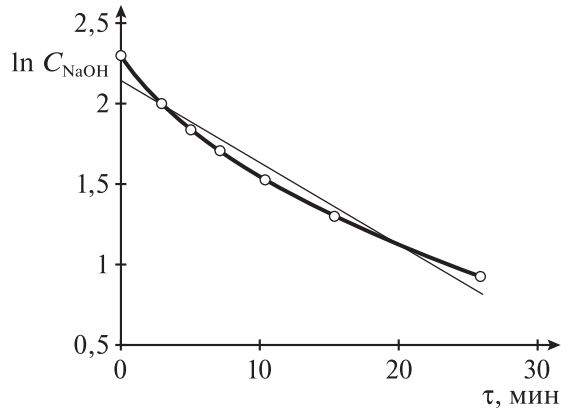


Рис. 2.6. Зависимость концентрации NaOH от времени в координатах  $\ln C_{\text{NaOH}} - \tau$  (координаты первого порядка)

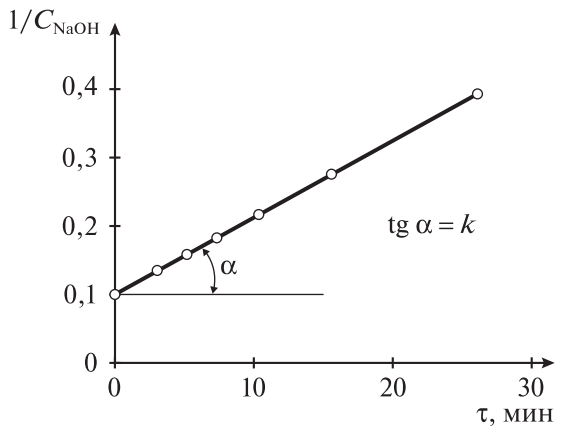


Рис. 2.7. Зависимость концентрации NaOH от времени в координатах  $1/C_{\text{NaOH}} - \tau$  (координаты второго порядка)

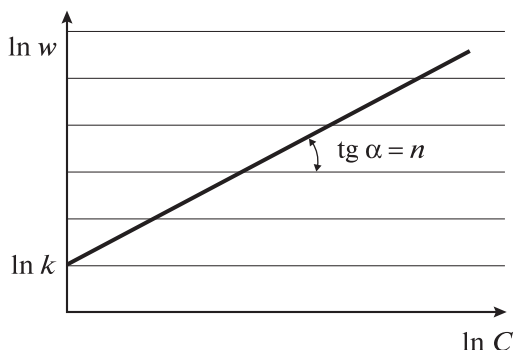
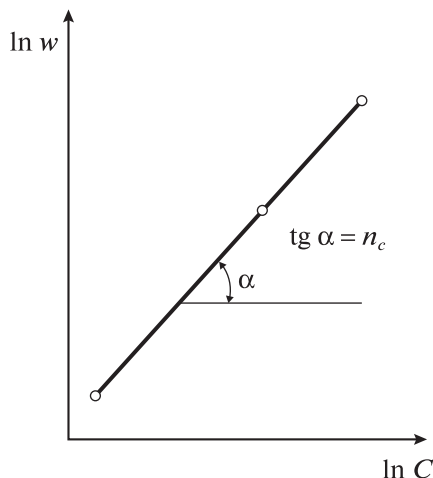
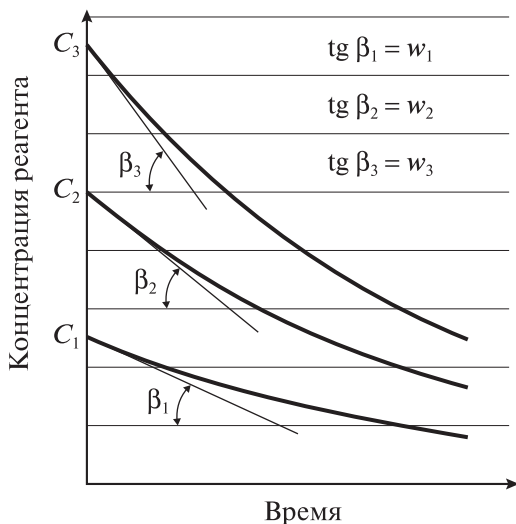


Рис. 2.8. Зависимость скорости реакции от концентрации в координатах  $\ln w$  —  $\ln C$



*a*

*б*

Рис. 2.9. Определение порядка реакции по методу Вант-Гоффа (I вариант): *a* — определение начальных скоростей; *б* — определение порядка реакции

В варианте II скорость определяется по одной кинетической кривой в различные моменты времени от начала реакции (рис. 2.10).

Порядок реакции  $n_\tau$ , определяемый во II варианте метода Вант-Гоффа, называется временным порядком. Различие между  $n_c$  и  $n_\tau$  позволяет обнаружить влияние на скорость реакции её конечных или промежуточных продуктов.

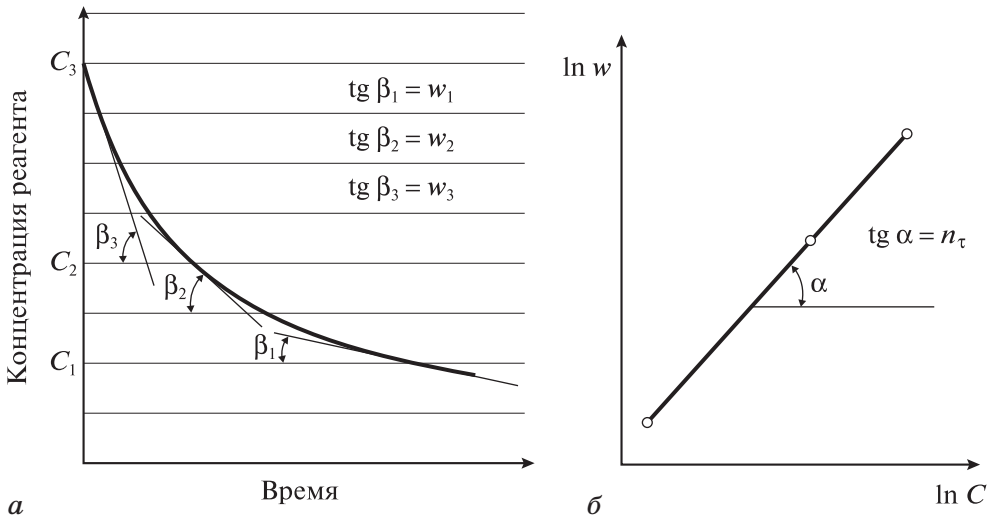


Рис. 2.10. Определение порядка реакции по методу Вант-Гоффа (II вариант): а — определение скорости реакции в разные моменты времени; б — определение порядка реакции  $n_\tau$



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Изучение некоторой гипотетической реакции



показало, что её скорость не зависит от концентрации В, а при удвоении концентрации А увеличивается вчетверо. Напишите кинетическое уравнение этой реакции. Рассчитайте её скорость, если  $k = 5 \cdot 10^{-1}$ , а концентрации А и В равны 5 и 0,5 моль/л соответственно. Определите размерность  $k$ .

2. Для процесса превращения цианата аммония в мочевины по реакции



при  $35^\circ\text{C}$  были получены следующие периоды полупревращения при разных исходных концентрациях: при концентрации 0,20 моль/л период полураспада равен 9,45 ч, при концентрации 0,10 моль/л — 19,15 ч и при 0,05 моль/л — 37,03 ч. Каков кинетический порядок этой реакции?

3. Для необратимой реакции  $A + B \rightarrow C$  определите кинетический порядок и константу скорости при температуре  $326^\circ\text{C}$ , используя следующие данные:

$\tau$ , мин	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$C_A$ , ммоль/л	4,00	3,28	2,68	2,20	1,80	1,47

$\tau$ , мин	0,6	0,8	1,0	1,5	1,9	2,0
$C_A$ , ммоль/л	1,20	0,81	0,54	0,19	0,09	0,07

Начальные концентрации  $C_{0A}$  и  $C_{0B}$  реагирующих веществ одинаковы. Рассчитайте время полупревращения  $\tau_{1/2}$  вещества А.

### ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- Кинетический порядок реакции может быть определён только экспериментально на основе анализа изменения концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции во времени.
- Основные методы определения кинетического порядка химических реакций: метод начальных скоростей, метод определения порядка реакции по периоду полупревращения (метод Оствальда), метод подстановки, метод Вант-Гоффа.

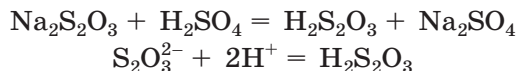
## Практическая работа № 2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов

**Цель работы:** определить кинетический порядок реакции разложения тиосерной кислоты.

**Сущность работы.** Тиосерная кислота  $H_2S_2O_3$  разлагается с образованием свободной серы по реакции (I):



Так как тиосерная кислота неустойчива, её получают непосредственно в эксперименте при взаимодействии тиосульфата натрия с серной кислотой (II):



Реакция (II) протекает мгновенно и на скорость реакции разложения тиосерной кислоты не влияет. Тогда средняя скорость исследуемой реакции (I) может быть рассчитана по уравнению

$$w = -\frac{\Delta C_{H_2S_2O_3}}{\Delta \tau} = kC_{H_2S_2O_3}^n$$

Концентрацию  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в этом уравнении можно определить по исходной концентрации тиосульфата натрия (берётся в недостатке по отношению к серной кислоте) с учётом изменения объёма реакционной смеси (вследствие добавления  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) по формуле

$$C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{V_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} + V_{\text{H}_2\text{SO}_4} + V_{\text{H}_2\text{O}})}$$

О количестве разложившейся  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $\Delta C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ ) удобно судить по плотности образовавшейся суспензии серы.

В начале опыта раствор является полностью прозрачным. При появлении суспензии серы жидкость постепенно мутнеет. Если во всех опытах отсчёт времени проводить до одинаковой плотности суспензии серы, то изменение концентрации тиосерной кислоты  $\Delta C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  в них можно считать одинаковым. Вследствие этого при графическом определении кинетического порядка вместо скорости реакции можно воспользоваться пропорциональной ей величиной  $1/\Delta\tau$ .

В данном опыте кинетический порядок реакции, а также константу скорости предлагается определить методом Вант-Гоффа (см. § 10), представляя результаты эксперимента графически в координатах  $\ln(1/\Delta\tau) - \ln C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ . Тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс есть кинетический порядок реакции. Отрезок, отсекаемый полученной прямой на оси  $\ln(1/\Delta\tau)$ , равен  $\ln k$ .

**Приборы и реактивы:** пробирки; штатив-подставка; секундомер; термометр; бюретки для растворов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и дистиллированной воды; растворы в бюретках: 0,2М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,2М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; дистиллированная вода в бюретке.

### Порядок выполнения

Раствор тиосульфата натрия необходимо готовить непосредственно перед опытом, так как он неустойчив и быстро разлагается на свету.

1. С помощью бюретки налейте в чистую пробирку 6,0 мл 0,2М раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а в другую пробирку 6,0 мл 0,2М раствора серной кислоты. Быстро перелейте раствор серной кислоты в пробирку с раствором тиосульфата натрия. В момент сливания растворов включите секундомер и перемешайте раствор стеклянной палочкой, опустив её 2—3 раза до дна пробирки. Выньте палочку из раствора.

Наблюдайте за прозрачностью раствора. В момент, когда раствор перестаёт быть прозрачным, остановите секундомер. Время появления суспензии ( $\Delta\tau$ ) занесите в таблицу 2.1. Пробирку и палочку тщательно промойте и ополосните дистиллированной водой.

2. Повторите опыты с меньшей (в 1,2; 1,5; 2; 3; 6 раз соответственно) концентрацией  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Для этого в пробирку последовательно наливайте (и после каждого опыта тщательно ополаскивайте):

- 5,0 мл раствора тиосульфата натрия и 1,0 мл дистиллированной воды;
- 4,0 мл раствора тиосульфата натрия и 2,0 мл дистиллированной воды;
- 3,0 мл раствора тиосульфата натрия и 3,0 мл дистиллированной воды;
- 2,0 мл раствора тиосульфата натрия и 4,0 мл дистиллированной воды;
- 1,0 мл раствора тиосульфата натрия и 5,0 мл дистиллированной воды.

Количество кислоты во всех опытах возьмите одно и то же. Время появления суспензии ( $\Delta\tau$ ) заносите в таблицу 2.1.

### Обработка результатов

1. Исходные данные и результаты измерений и расчётов занесите в таблицу 2.1, отметив температуру.

Таблица 2.1

### Результаты эксперимента

Температура  $T$  ... °C

№	V растворов, мл			V <sub>общ</sub> , мл	C <sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>	lnC <sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>	$\Delta\tau$ , с	$\frac{1}{\Delta\tau}$	$\ln \frac{1}{\Delta\tau}$
	0,2M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	0,2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
1	6,0	0	6,0	12,0					
2	5,0	1,0	6,0	12,0					
3	4,0	2,0	6,0	12,0					
4	3,0	3,0	6,0	12,0					
5	2,0	4,0	6,0	12,0					
6	1,0	5,0	6,0	12,0					

2. На основе данных таблицы 2.1 постройте график в координатах  $\ln(1/\Delta\tau)$ – $\ln C_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ . Теоретически график должен представлять прямую линию. На практике из-за случайных погрешностей возмо-

жен некоторый разброс значений. Для минимизации этих погрешностей прямая с помощью прозрачной линейки проводится через экспериментальные точки так, чтобы отклонение значений в обе стороны от полученной прямой было одинаковым и по возможности минимальным.

3. Определите по графику кинетический порядок реакции разложения тиосерной кислоты по тангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс, константу скорости реакции по пересечению прямой с осью ординат. Для определения тангенса угла наклона на графике строится прямоугольный треугольник, в котором прямая, проведённая через экспериментальные точки, является гипотенузой. Тангенс определяемого угла равен отношению длины противолежащего катета к прилежащему. Длины катетов определяются в единицах осей.

4. Сделайте вывод о порядке реакции, приведите кинетическое уравнение изученной реакции  $w = kC_{\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}^n$ , подставив в него найденные величины  $n$  и  $k$ .

## §11

### Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость химических реакций с повышением температуры резко возрастает. В основном температура оказывает влияние на константу скорости. Опираясь на экспериментальные данные, Вант-Гофф установил, что *при повышении температуры на 10 градусов константа скорости (скорость реакции) увеличивается в два — четыре раза (правило Вант-Гоффа)*, т. е.

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{w_{T+10}}{w_T} = 2 \div 4,$$

где  $k_{T+10}$  — константа скорости при температуре  $T + 10$  градусов;

$k_T$  — константа скорости той же реакции при температуре  $T$ ;

$w_{T+10}$  — скорость реакции при температуре  $T + 10$  градусов;

$w_T$  — скорость той же реакции при температуре  $T$ ;

$\gamma$  — температурный коэффициент скорости реакции.

Правило Вант-Гоффа является приближённым и было установлено для реакций в растворах, протекающих при сравнительно низких температурах (0...120 °С). При повышении температуры температурный коэффициент не остаётся постоянным, а уменьшается и стремится к единице.

Зная скорость реакции (константу скорости) при температуре  $T_1$  и температурный коэффициент, можно рассчитать скорость реакции (константу скорости) при температуре  $T_2$  по уравнению

$$w_{T_2} = w_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (2.16)$$

### Пример 1

Как изменится скорость реакции при повышении температуры на  $50^\circ\text{C}$ , если температурный коэффициент скорости реакции составляет  $2,5$ ?

### Решение

Воспользуемся уравнением (2.16) в виде

$$\frac{w_{T_2}}{w_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$\frac{w_{T_2}}{w_{T_1}} = 2,5^{\frac{50}{10}} = 2,5^5 = 97,7 \text{ раза}$$

**Ответ.** Скорость реакции возрастёт в  $97,7$  раза.

Более точно зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

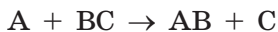
$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2.17)$$

где  $E_a$  — энергия активации;  $T$  — абсолютная температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $A$  — предэкспоненциальный множитель, мало зависит от температуры.

*Энергия активации  $E_a$  представляет собой избыток энергии (в расчёте на 1 моль) по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы реагирующие частицы могли вступить в химическую реакцию.*

Она определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием. Энергия активации, наряду с константой скорости и порядком реакции, является важнейшей кинетической характеристикой химической реакции.

Рассмотрим протекание некоторой элементарной реакции



Энергетический профиль (изменение потенциальной энергии системы по мере превращения исходных веществ в продукты) этой

реакции представлен на рисунке 2.11.

Разность энергии продуктов и исходных веществ есть тепловой эффект реакции. В данном случае уровень энергии продуктов ниже уровня энергии исходных веществ. Следовательно, представленный энергетический профиль соответствует экзотермической реакции.

Для того чтобы исходные вещества вступили в реакцию, они должны преодолеть энергетический барьер, высота которого равна энергии активации  $E_a$ . Энергия активации большинства реакций находится в пределах 50—200 кДж/моль. Если  $E_a$  невелика ( $\approx 50$  кДж/моль), то такие реакции протекают относительно легко при обычных температурах, например реакции между растворами электролитов. Для реакций с высокой энергией активации ( $\approx 200$  кДж/моль) необходим дополнительный подвод энергии извне (нагревание, электрический разряд, облучение и т. д.). Например, смесь водорода с кислородом при комнатной температуре может сколь угодно долго существовать без взаимодействия. Однако искры достаточно для начала этой реакции. Энергия искры позволяет некоторым молекулам водорода и кислорода преодолеть энергетический барьер и вступить в реакцию. Энергия, выделившаяся в результате образования первых порций воды, приведёт к распространению реакции.

Таким образом, реакции с низкой энергией активации начинаются относительно легко, но их скорость с ростом температуры увеличивается незначительно. Реакции с высокой энергией активации, напротив, для своего начала требуют подвода энергии извне, но их скорость существенно растёт с увеличением температуры. Так, если  $E_a \approx 50$  кДж/моль, то при комнатной температуре увеличение температуры на  $10^\circ\text{C}$  приводит к ускорению реакции в 2 раза; если же  $E_a \approx 200$  кДж/моль, то в тех же условиях скорость реакции увеличивается в 13 раз. Отсюда следует, что правило Вант-Гоффа при температурах, близких к комнатным, справедливо лишь для реакций с низкой энергией активации.

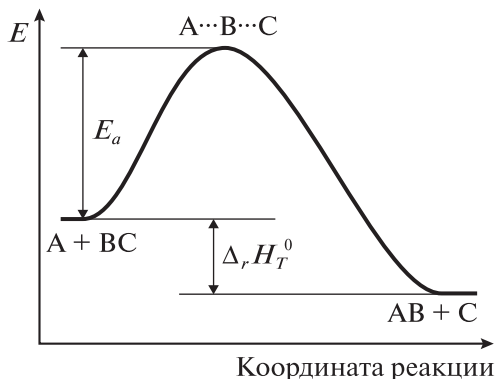


Рис. 2.11. Энергетический профиль химической реакции

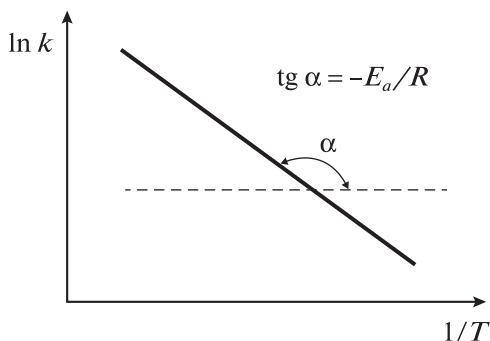


Рис. 2.12. Графическое определение энергии активации

Для определения энергии активации уравнение Аррениуса часто представляют в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (2.18)$$

Уравнение (2.18) представляет собой прямую линию в координатах  $\ln k - 1/T$ . Эту зависимость используют для графического определения энергии активации. По экспериментальным данным строят график зависимости  $\ln k$  от  $1/T$

(рис. 2.12). Тангенс угла наклона полученной прямой линии равен  $(-E_a/R)$ . Пересечение прямой с осью ординат соответствует  $\ln A$ .

### Пример 2

Термическое разложение оксида азота(IV) в газовой фазе



является реакцией второго порядка. Измерены константы скорости этой реакции при различных температурах.

<b>T, °C</b>	350	375	400	425
<b>k, л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup></b>	1,57	3,59	7,73	15,8

Определите энергию активации этой реакции.

### Решение

Применим графический вариант определения энергии активации. Создадим таблицу, в которую занесём экспериментальные данные, а также результаты их обработки, необходимые для построения графика в координатах  $\ln k - 1/T$ .

<b>T, °C</b>	<b>k</b>	<b>T, K</b>	<b>1/T, K<sup>-1</sup></b>	<b>ln K</b>
350	1,57	623	0,001605	0,451076
375	3,59	648	0,001543	1,278152
400	7,73	673	0,001486	2,045109
425	15,8	698	0,001433	2,76001

На основе табличных данных построим график в координатах  $\ln k - 1/T$  (рис. 2.13).

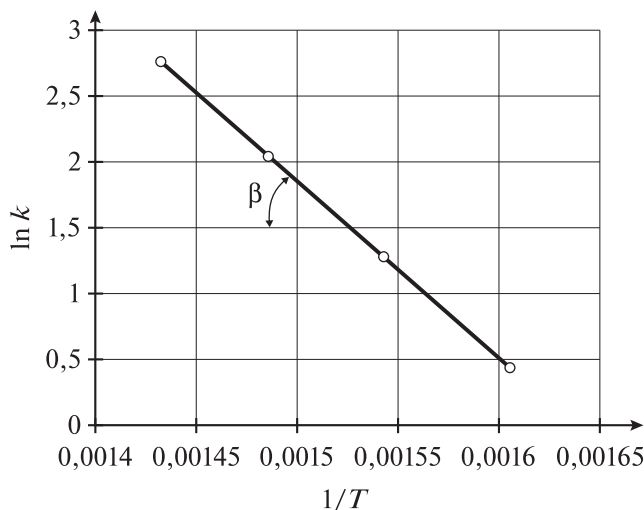


Рис. 2.13. Зависимость константы скорости от абсолютной температуры в координатах  $\ln k - 1/T$

Как вы знаете из геометрии, тангенс тупого угла равен тангенсу сопряжённого с ним острого угла, взятого с противоположным знаком. В данном примере  $\operatorname{tg} \beta = E_a/R$ . Известно также, что тангенс угла, образованного любым из катетов прямоугольного треугольника и его гипотенузой, равен отношению длин противолежащего катета и прилежащего. В рассматриваемом примере

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{E_a}{R} = \frac{2,760 - 0,451}{0,001605 - 0,001433} = 13\,424,$$

откуда  $E_a = 13\,424 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 111,61 \text{ кДж}/\text{моль}$ .

**Ответ.**  $E_a = 111,61 \text{ кДж}/\text{моль}$ .

Энергию активации можно также рассчитать аналитически, если известны константы скорости при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$  (в градусах Кельвина). Тогда для каждой температуры можно записать

$$\begin{aligned} \ln k_1 &= \ln A - E_a/RT_1 \\ \ln k_2 &= \ln A - E_a/RT_2 \end{aligned}$$

Вычитая, например, из второго уравнения первое, получим

$$\ln k_2 - \ln k_1 = (\ln A - E_a/RT_2) - (\ln A - E_a/RT_1)$$

Откуда

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

В итоге, переписав это выражение относительно энергии активации, получим

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad \text{или} \quad E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right) \quad (2.19)$$

Рассмотрим использование уравнения (2.19) для решения задачи (пример 2).

$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$K$
350	623	1,57
400	673	7,73

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{8,314 \cdot 623 \cdot 673}{673 - 623} \ln \left( \frac{7,73}{1,57} \right) = \\ &= 111\,132 \text{ Дж/моль} = 111,1 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Сформулируйте правило Вант-Гоффа. Что показывает температурный коэффициент скорости реакции?
2. Используя правило Вант-Гоффа, вычислите, на сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.
3. Согласно правилу Вант-Гоффа повышение температуры на 10 градусов приводит к увеличению скорости реакции в 2—4 раза. Во сколько раз может вырасти скорость реакции при повышении температуры на 100 градусов?
4. Запишите уравнение Аррениуса. Назовите параметры, входящие в это уравнение.
5. Какой физический смысл имеет энергия активации? Почему, по-вашему, один из параметров уравнения Аррениуса называется предэкспоненциальным множителем? Какой смысл он имеет?
6. Для реакции первого порядка определены константы скорости:  $k_1 = 0,00670 \text{ с}^{-1}$  при  $T_1 = 443 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $k_2 = 0,06857 \text{ с}^{-1}$  при  $T_2 = 497 \text{ }^\circ\text{C}$ . Определите энергию активации этой реакции и константу скорости  $k_3$  при температуре  $T = 508 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- Скорость химических реакций с повышением температуры существенно возрастает. В основном температура оказывает влияние на константу скорости.
- **Правило Вант-Гоффа:** при повышении температуры на 10 градусов константа скорости (скорость реакции) увеличивается в 2–4 раза:

$$w_{T_2} = w_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

- **Уравнение Аррениуса:**

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \text{ или } \ln k = \ln A - E_a/RT$$

- **Энергия активации ( $E_a$ )** представляет собой избыток энергии (в расчёте на 1 моль) по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы реагирующие частицы могли вступить в химическую реакцию.

## Практическая работа № 3. Зависимость скорости реакции от температуры

**Цель работы:** определить температурный коэффициент и энергию активации реакции разложения тиосерной кислоты.

**Сущность работы.** Теоретические основы температурной зависимости скорости химических реакций изложены в § 12. Особенностью данной работы является то, что вместо скорости реакции используется пропорциональная ей величина  $1/\Delta\tau$ . При этом уравнение Вант-Гоффа будет иметь вид

$$\frac{1}{\Delta\tau_{T_2}} = \frac{1}{\Delta\tau_{T_1}} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Если разность температур  $T - T_1$  взять 10 К, то уравнение Вант-Гоффа примет вид

$$\frac{1}{\Delta\tau_{T+10}} = \frac{1}{\Delta\tau_T} \gamma,$$

откуда

$$\gamma = \frac{\Delta\tau_T}{\Delta\tau_{T+10}} \quad (2.20)$$

Аналогично энергию активации из уравнения Аррениуса можно выразить через  $\Delta\tau_{T_1}$  и  $\Delta\tau_{T_2}$ :

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{\Delta\tau_{T_1}}{\Delta\tau_{T_2}}\right) \quad (2.21)$$

**Приборы и реактивы:** пробирки; стеклянные палочки; штатив-подставка; водяная баня или термостат; термометр; секундомер; растворы в бюретках: 0,2М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,2М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — и дистиллированная вода.

### Порядок выполнения

1. С помощью термометра определите температуру ( $t$ , °С) в лаборатории и запишите в лабораторный журнал в строке под номером 1.

2. Налейте в пробирку 2,0 мл приготовленного 0,2М раствора тиосульфата натрия и 2,0 мл воды; в другую пробирку 3,0 мл 0,2М раствора серной кислоты. Быстро перелейте раствор серной кислоты в пробирку с тиосульфатом и перемешайте его стеклянной палочкой, опустив её 2—3 раза до дна пробирки. В момент сливания растворов включите секундомер. Выключите секундомер, когда раствор перестанет быть прозрачным, и запишите время ( $\Delta\tau$ ) в таблицу 2.2 в строку под номером 1.

3. Повторите эксперимент, нагрев реагирующие растворы до температуры на 10 °С выше, чем температура в первом эксперименте. Подготовьте пробирки, как в пункте 2, и поместите их одновременно в горячую воду или термостат, настроенный на соответствующую температуру. В одной из пробирок периодически измеряйте температуру (не оставляя термометр в пробирке). По достижении требуемой температуры быстро перелейте раствор серной кислоты в пробирку с тиосульфатом и перемешайте раствор стеклянной палочкой, опустив её 2—3 раза до дна пробирки. Секундомером измерьте интервал времени от момента сливания до помутнения раствора. Температуру и время запишите в таблицу 2.2 в строку под номером 2.

4. Повторите эксперимент два раза — при температуре на 20 °С и на 30 °С выше температуры в первом эксперименте. Все результаты запишите в соответствующие строки таблицы 2.2.

### Обработка результатов

1. Температуры в градусах Цельсия и Кельвина связаны соотношением

$$T (\text{K}) = t (\text{°C}) + 273$$

Таблица 2.2

Результаты эксперимента

№ п/п	Температура реакционной смеси $t, ^\circ\text{C}$	Температура реакционной смеси $T, \text{K}$	Время условного окончания реакции $\Delta\tau, \text{с}$
1			
2			
3			
4			

2. Перенесите данные о времени условного окончания реакции в таблицу 2.3, рассчитайте температурный коэффициент Вант-Гоффа для данной реакции:

$$\gamma_1 = \frac{\Delta\tau_{T_1}}{\Delta\tau_{T_2}}, \gamma_2 = \frac{\Delta\tau_{T_2}}{\Delta\tau_{T_3}}, \gamma_3 = \frac{\Delta\tau_{T_3}}{\Delta\tau_{T_4}}, \gamma_{\text{ср}} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3}{3}$$

Результаты расчётов внесите в таблицу 2.3.

3. Определите энергию активации этой реакции для всего интервала температур по уравнению

$$E_a = \frac{RT_1T_4}{T_4 - T_1} \ln\left(\frac{\Delta\tau_{T_1}}{\Delta\tau_{T_4}}\right)$$

и внесите её в таблицу 2.3.

4. Сделайте выводы по выполненной работе.

Таблица 2.3

Результаты расчётов

Время условного окончания реакции $\Delta\tau, \text{с}$	Энергия активации $E_a =$			
	Выводы:			
	Температурный коэффициент Вант-Гоффа			
Опыт 1:	$\gamma_1 =$	—	—	$\gamma_{\text{ср}} =$
Опыт 2:		$\gamma_2 =$	—	
Опыт 3:	—		$\gamma_3 =$	
Опыт 4:	—	—		

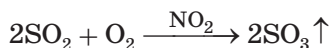
## § 12

## Каталитические реакции

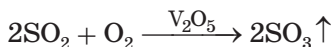
*Катализом* называют явление изменения скорости (или направления) термодинамически возможных химических реакций под влиянием катализаторов. *Катализаторы* — вещества, участвующие в реакции, но остающиеся в неизменном виде и количестве после её завершения.

Термин «катализ» был введён шведским учёным Й. Я. Берцелиусом (1835), обобщившим уже известные факты ускорения реакций веществами, не принимающими в них видимого участия. Он писал: «Сущность каталитической силы состоит в том, что тело лишь одним своим присутствием может возбуждать дремлющие химические средства взаимодействующих веществ». Бурное развитие катализа происходило с конца XIX в. благодаря работам В. Оствальда, давшего подробное научное объяснение, основанное на законах термодинамики; это объяснение не утратило своего значения и в настоящее время.

Все каталитические процессы подразделяют на две группы. К *гомогенному катализу* относятся процессы, в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе. Примером гомогенной каталитической реакции является окисление оксида серы(IV) кислородом в присутствии оксида азота(IV):



При *гетерогенном катализе* катализатор представляет собой самостоятельную фазу. В этом случае каталитическая реакция протекает на границе раздела: твёрдое тело—газ, твёрдое тело—жидкость, жидкость—газ. Наибольшее практическое значение имеют каталитические реакции, когда катализатор находится в твёрдой фазе, а реагенты — в газообразной или жидкой. Примером гетерогенного каталитического процесса служит окисление оксида серы(IV) кислородом в присутствии оксида ванадия(V):



В особую группу выделяют *ферментативные каталитические реакции*. Катализаторами в них являются ферменты (энзимы) — специфические белки, выполняющие каталитические функции в живых организмах (и не только). Они отличаются от обычных катализаторов высокой активностью и уникальной селективностью.

*Активность* катализатора характеризует ускорение данной реакции по сравнению с её протеканием без катализатора в тех же условиях.

Под *селективностью* катализатора понимают способность ускорять преимущественно одну реакцию из нескольких, возможных в рассматриваемой системе.

Можно выделить следующие *общие закономерности каталитических реакций*:

1. Катализатор принимает непосредственное участие в химической реакции, изменяя её механизм и скорость. Действие катализатора заключается в том, что он образует с реагирующими веществами промежуточное неустойчивое соединение, которое затем разрушается с образованием продуктов реакции, а сам катализатор освобождается и переходит в исходное состояние.

2. Скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации катализатора (гомогенный катализ) или площади поверхности катализатора (гетерогенный катализ).

3. Основной причиной увеличения скорости в результате катализа является уменьшение энергии активации реакции.

Например, пероксид водорода в водном растворе медленно разлагается на кислород и воду по уравнению

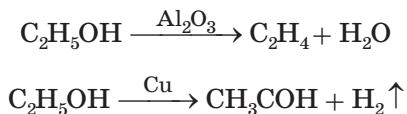


Энергия активации этой реакции без катализатора  $E_a = 75,6$  кДж/моль. В присутствии фермента каталазы энергия активации уменьшается до 20 кДж/моль. При этом скорость реакции увеличивается приблизительно в  $10^8$  раз по сравнению с некаталитической реакцией.

4. Катализатор не влияет на положение термодинамического равновесия, а только ускоряет его наступление. (Катализатор не входит в состав исходных веществ и продуктов реакции и поэтому не может оказать влияние на изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta_r G_T$ , являющейся функцией состояния. Следовательно, он не может вызвать протекание реакций, для которых  $\Delta_r G_T > 0$ , а может лишь ускорить реакции в том случае, если  $\Delta_r G_T < 0$ .)

5. Катализатор по своему действию, как правило, селективен. Он увеличивает скорость преимущественно одной из возможных реакций и не влияет заметно на скорость других реакций.

Например, при пропускании паров этанола над оксидом алюминия при  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$  образуется этилен, а с медным катализатором — ацетальдегид:



Селективность — важное технологическое свойство катализатора, так как при её повышении уменьшается количество побочных веществ и повышается качество целевого продукта. Селективность катализатора может быть охарактеризована долей реагента, превратившегося в целевой продукт. Наибольшей селективностью (95—100 %) обладают ферменты и некоторые гомогенные катализаторы. Селективность гетерогенных катализаторов обычно не превышает 70 %.

## Механизм протекания каталитических реакций

Механизм каталитического процесса настолько сложен, что до настоящего времени не удаётся создать общую теорию, объясняющую действие катализаторов. Поэтому почти для каждого конкретного случая существует специальное объяснение. Рассмотрим одно из теоретических обобщений, позволяющее удовлетворительно объяснить большинство гомогенных каталитических и ферментативных процессов.

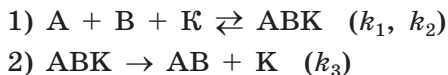
Основным положением является предположение, что по ходу реакции образуются неустойчивые промежуточные соединения катализатора с реагирующими веществами, которые затем распадаются с образованием продуктов реакции, а катализатор регенерируется.

Так, для гипотетической реакции



в присутствии катализатора предполагаются следующие механизмы.

### 1. Слитная схема катализа:



На первой стадии катализатор обратимо связывается с исходными веществами с образованием неустойчивого промежуточного вещества АВК. На второй стадии это вещество распадается в направлении образования продукта реакции и регенерации катализатора. Запишем кинетические уравнения элементарных реакций предло-

женного механизма. В соответствии с основным постулатом химической кинетики скорость прямой реакции первой стадии (1):

$$w_1 = k_1 C_A C_B (C_K - C_{ABK})$$

Каталитической активностью обладает только свободная форма катализатора. Катализатор, входящий в состав промежуточного вещества, свою активность теряет. Поэтому *концентрация активной формы катализатора равна* ( $C_K - C_{ABK}$ ). Концентрации реагентов намного больше концентрации катализатора, поэтому их уменьшение не учитывается. Скорость обратной реакции первой стадии:

$$w_2 = k_2 C_{ABK},$$

скорость второй стадии реакции (2):

$$w_3 = k_3 C_{ABK}$$

По условию, первая стадия находится в состоянии равновесия, т. е.  $w_1 = w_2$ . Тогда

$$k_1 C_A C_B (C - C_{ABK}) = k_2 C_{ABK}$$

Из полученного уравнения найдём неизвестную концентрацию промежуточного вещества  $C_{ABK}$ :

$$C_{ABK} = \frac{k_1 C_A C_B C_K}{k_2 + k_1 C_B}$$

Подставим её в выражение скорости второй стадии  $w_3$ . Следовательно, скорость процесса в целом описывается уравнением

$$w = w_3 = k_3 C_{ABK} = \frac{k_1 k_3 C_A C_B}{k_2 + k_1 C_A C_B} C_K \quad (2.22)$$

В частных случаях уравнение (2.22) может иметь более простую форму. Так, если равновесие первой стадии сдвинуто вправо, т. е.  $k_1 \gg k_2$ , то и  $k_1 C_A C_B \gg k_2$ . Тогда величиной  $k_2$  в знаменателе дроби уравнения (2.22) можно пренебречь и мы получим

$$w \approx k_3 C_K,$$

т. е. реакция имеет нулевой порядок по реагентам и её скорость определяется лишь концентрацией катализатора.

Если же равновесие первой стадии сдвинуто влево, то  $k_2 \gg k_1 C_A C_B$  и уравнение (2.22) примет вид

$$w \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} C_A C_B C_K,$$

т. е. реакция имеет второй порядок по реагентам, но при этом её скорость зависит и от концентрации катализатора. В общем слу-

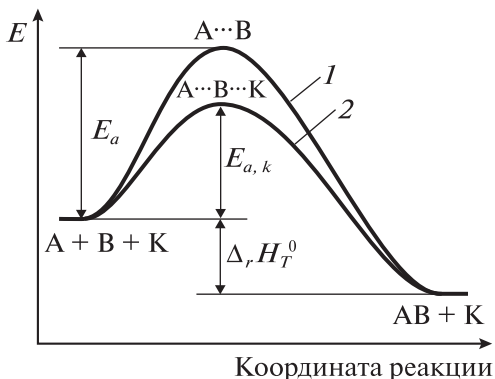


Рис. 2.14. Энергетический профиль гомогенной каталитической реакции, протекающей по слитному механизму: 1 — без катализатора; 2 — с катализатором

На первой стадии катализатор обратимо связывается с одним из реагентов, образуя промежуточное вещество АК, которое на второй стадии, взаимодействуя с другим реагентом, даёт продукт и при этом регенерируется катализатор. Составим кинетические уравнения протекающих элементарных реакций.

Скорость прямой реакции первой стадии (1):

$$w_1 = k_1 C_A (C_K - C_{AK})$$

Скорость обратной реакции первой стадии (1):

$$w_2 = k_2 C_{AK}$$

Скорость второй стадии (2):

$$w_3 = k_3 C_{AK} C_B$$

Проводя преобразования, аналогичные преобразованиям в случае слитного механизма катализа, можно получить выражение для скорости процесса:

$$w = \frac{k_1 k_3 C_A C_B}{k_2 + k_1 C_A} C_K \quad (2.23)$$

Если равновесие первой стадии сдвинуто влево, т. е.  $k_2 \gg k_1 C_A$ , то мы получим:

$$w \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} C_A C_B C_K,$$

реакция имеет второй порядок по реагентам.

чае порядок реакции по реагентам в зависимости от условий может меняться от нуля до двух.

Энергетический профиль каталитической реакции, протекающей по слитному механизму, представлен на рисунке 2.14. В присутствии катализатора процесс идёт с меньшей энергией активации.

**2. Раздельная (стадийная) схема катализа:**

- 1)  $A + K \rightleftharpoons AK (k_1, k_2)$
- 2)  $AK + B \rightarrow AB + K (k_3)$

На первой стадии катализатор обратимо связывается с одним из реагентов, образуя промежуточное вещество АК, которое на второй стадии, взаимодействуя с другим реагентом, даёт продукт и при этом регенерируется катализатор.

Составим кинетические уравнения протекающих элементарных реакций.

Скорость прямой реакции первой стадии (1):

$$w_1 = k_1 C_A (C_K - C_{AK})$$

Скорость обратной реакции первой стадии (1):

$$w_2 = k_2 C_{AK}$$

Скорость второй стадии (2):

$$w_3 = k_3 C_{AK} C_B$$

Проводя преобразования, аналогичные преобразованиям в случае слитного механизма катализа, можно получить выражение для скорости процесса:

$$w = \frac{k_1 k_3 C_A C_B}{k_2 + k_1 C_A} C_K \quad (2.23)$$

Если равновесие первой стадии сдвинуто влево, т. е.  $k_2 \gg k_1 C_A$ , то мы получим:

$$w \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} C_A C_B C_K,$$

реакция имеет второй порядок по реагентам.

Если равновесие сдвинуто вправо, то  $k_2 \ll k_1 C_A$  и уравнение (2.23) примет вид

$$w \approx k_3 C_B C_K,$$

т. е. реакция будет первого порядка по реагентам. В общем случае порядок может меняться от одного до двух.

Важно отметить, что во всех случаях скорость гомогенной каталитической реакции зависит от концентрации катализатора.



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Какой катализ называют: а) гомогенным; б) гетерогенным?
2. В продаже есть эффективные стиральные порошки, содержащие ферменты (энзимы). Объясните, почему при использовании таких порошков бельё замачивают на несколько часов в тёплом моющем растворе, но ни в коем случае не кипятят в нём.
3. В аптеках продаются разбавленные водные растворы пероксида водорода, которые могут храниться довольно длительное время. При обработке же свежей раны быстро протекает реакция его разложения:



Как вы объясните ускорение этой реакции в свежей ране?

4. Выведите уравнение (2.23) отдельной схемы гомогенного катализа, используя кинетические уравнения элементарных реакций процесса. По условию, первая стадия находится в состоянии равновесия. Изобразите энергетический профиль гомогенной каталитической реакции, протекающей по отдельному механизму.
5. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 80 кДж/моль, а в присутствии катализатора понижается до 53 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 20 °С?
6. Скорость некоторой реакции, протекающей при 60 °С в присутствии катализатора, в 90 тыс. раз выше, чем в отсутствие катализатора. Рассчитайте энергию активации реакции, протекающей без катализатора, если в его присутствии энергия активации равна 50 кДж/моль.

ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Катализом** называют явление изменения скорости термодинамически возможной химической реакции под влиянием катализаторов.
- **Катализаторы** — вещества, участвующие в реакции, но остающиеся в неизменном виде и количестве после её завершения.
- К **гомогенному катализу** относятся процессы, в которых реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе.
- При **гетерогенном катализе** катализатор представляет собой самостоятельную фазу.
- **Активность** катализатора характеризует ускорение данной реакции по сравнению с её протеканием без катализатора в тех же условиях.
- Под **селективностью** катализатора понимают способность ускорять преимущественно одну реакцию из нескольких, возможных в рассматриваемой системе.
- Основной причиной увеличения скорости в результате катализа является уменьшение энергии активации реакции.
- Скорость каталитической реакции пропорциональна концентрации катализатора (гомогенный катализ) или площади поверхности катализатора (гетерогенный катализ).

## Практическая работа № 4. Каталитические реакции

### Опыт 1. Активность различных катализаторов в реакции разложения пероксида водорода

**Цель опыта:** сравнить эффективность действия различных катализаторов на реакцию разложения пероксида водорода, оценить влияние концентрации катализатора на скорость этой реакции.

**Сущность опыта.** При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе — газовой или жидкой. На практике часто приходится иметь дело с гомогенными каталитическими реакциями, протекающими в растворах. Скорость таких реакций зависит от активности катализатора и его концентрации.

В данном опыте предлагается сравнить эффективность действия различных катализаторов ( $K_2Cr_2O_7$ ,  $FeCl_3$ ,  $KI$ ) на реакцию разложения пероксида водорода



Скорость реакции обратно пропорциональна времени её протекания, которое определяется как интервал времени от начала до окончания выделения пузырьков газа.

**Приборы и реактивы:** пробирки; пипетки; секундомер; растворы: 3%-ный  $H_2O_2$ , 0,3М  $K_2Cr_2O_7$ , 0,3М  $FeCl_3$ , 0,3М  $KI$ .

#### Порядок выполнения работы

1. В две пробирки с помощью пипетки налейте по 1 мл 3%-ного водного раствора пероксида водорода.

2. По возможности с минимальным интервалом в одну пробирку добавьте две, а в другую — четыре капли 0,3М раствора дихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ . С помощью секундомера измерьте время протекания реакции (от начала и до окончания выделения пузырьков газа) в обеих пробирках.

3. Повторяя пункты 1—2, проведите аналогичные эксперименты с 0,3М растворами  $FeCl_3$  и  $KI$  в качестве катализаторов.

#### Обработка результатов

1. Результаты измерений занесите в таблицу 2.4.

Таблица 2.4

#### Результаты эксперимента

№ п/п	Исходные данные		Результаты	
	Катализатор (раствор)	Число капель	измерений	расчётов
			Время протекания реакции $\tau$ , с	Условная скорость реакции $w = 1/\tau$ , 1/с
1	$K_2Cr_2O_7$	2		
2	$K_2Cr_2O_7$	4		
3	$FeCl_3$	2		
4	$FeCl_3$	4		
5	$KI$	2		
6	$KI$	4		

2. Вычислите условную скорость реакции по формуле

$$w = \frac{1}{\tau}$$

3. Отметьте цвета растворов в начале реакции и после её завершения.

4. Сделайте вывод относительно эффективности действия различных катализаторов. Расположите их в порядке убывания активности.

5. Укажите, как влияет на скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  концентрация катализатора.

### Опыт 2. Каталитическое восстановление ионов железа(III)

**Цель опыта:** оценить влияние катализатора и его концентрации на скорость окислительно-восстановительной реакции.

**Сущность опыта.** В данном опыте в качестве примера гомогенного катализа рассматривается реакция восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :



которая ускоряется в присутствии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Водные растворы роданида железа(III) имеют кроваво-красную окраску. Реакция его образования используется для обнаружения ионов  $\text{Fe}_{3+}$ . По времени исчезновения окраски судят о скорости протекания реакции.

**Приборы и реактивы:** пробирки; пипетки на 2 и 5 мл или мерные цилиндры на 10 мл; секундомер; растворы: 0,1М  $\text{FeCl}_3$ , 1М  $\text{NH}_4\text{NCS}$ , 0,1М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,1М  $\text{CuSO}_4$ .

#### Порядок выполнения работы

1. Приготовьте раствор роданида железа(III)  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ , смешав в пробирке 5 мл 0,1М раствора хлорида железа(III)  $\text{FeCl}_3$  и 1 мл 1М раствора роданида аммония  $\text{NH}_4\text{NCS}$ . Перемешайте полученный раствор и разлейте поровну по трём пробиркам.

2. В отдельную пробирку налейте 2 мл 0,1М раствора тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

3. Раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  быстро перелейте в одну из пробирок с раствором  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ , включив при этом секундомер. Наблюдайте за происходящими изменениями.

4. Отметьте по секундомеру время до полного обесцвечивания раствора, которое условно можно считать временем протекания реакции.

5. Повторите пункты 2—4, добавив в пробирку с раствором  $\text{Fe}(\text{NCS})_3$  *одну каплю* 0,1М раствора  $\text{CuSO}_4$ .

6. Повторите пункты 2—4 ещё раз, но с *тремя каплями* 0,1М раствора  $\text{CuSO}_4$ .

### Обработка результатов

1. Исходные данные, а также результаты измерений и расчётов занесите в таблицу 2.5.

Таблица 2.5

### Результаты эксперимента

Исходные данные			Результаты	
Объём раствора $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ , мл	Объём раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , мл	Количество катализатора (число капель)	измерений	расчётов
			Время протекания реакции $\tau$ , с	Условная скорость реакции $1/\tau$ , $\text{с}^{-1}$
2	2	0		
2	2	1		
2	2	2		

2. Приведите уравнения реакций, описывающие появление и исчезновение кроваво-красной окраски у растворов.

3. Рассчитайте условную скорость реакции по формуле

$$w = \frac{1}{\tau}$$

4. На основании полученных результатов сделайте выводы относительно:

- влияния ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на скорость реакции восстановления  $\text{Fe}^{3+}$ ;
- влияния на скорость этой реакции концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

### Опыт 3. Изучение кинетики реакции каталитического разложения пероксида водорода

(Этот опыт рекомендуется для школьников с высоким уровнем теоретической и экспериментальной подготовки.)

**Цель опыта:** определить кинетический порядок реакции разложения пероксида водорода и рассчитать константу скорости процесса.

**Сущность работы.** В настоящей работе предлагается изучить кинетику реакции разложения пероксида водорода при комнатной

температуре. Это цепная радикальная реакция, которая идёт в несколько стадий. Суммарное уравнение реакции имеет вид



В обычных условиях скорость реакции разложения пероксида водорода невелика. Увеличение скорости происходит под влиянием различных веществ. Гомогенный катализ реализуется, например, в присутствии ионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_3+$ . Гетерогенный катализ может осуществляться при добавлении ряда твёрдых веществ: металлов ( $\text{Pt}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$  и др.), оксидов ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и др.

Измерение скорости разложения пероксида водорода основано на определении объёма выделившегося в ходе реакции кислорода. При этом используются следующие соответствия: предельный объём кислорода, выделившегося в ходе реакции  $V_\infty$ , соответствует исходной концентрации пероксида водорода ( $C_0$ ), а разность между  $V_\infty$  и объёмом кислорода, выделившимся к моменту времени  $\tau$ , т. е.  $(V_\infty - V_\tau)$ , — текущей концентрации пероксида водорода ( $C$ ). Заменяв в кинетических уравнениях исходную  $C_0$  и текущую  $C$  концентрации пероксида водорода пропорциональными им величинами  $V_\infty$  и  $(V_\infty - V_\tau)$ , мы получим выражения, которые можно использовать для определения кинетического порядка реакции. Так, при использовании графического варианта метода подстановки строятся графики:  $(V_\infty - V_\tau) - \tau$  — для проверки возможной принадлежности изучаемой реакции к реакциям нулевого порядка,  $\ln(V_\infty - V_\tau) - \tau$  и  $1/(V_\infty - V_\tau) - \tau$  — для первого и второго порядка соответственно. Прямолинейность одного из графиков позволит определить кинетический порядок реакции. При расчёте константы скорости необходимо учитывать следующее:

- из-за особенности кинетических уравнений реакций первого порядка (см., например, уравнение (2.9)) тангенс угла наклона прямой в координатах  $\ln(V_\infty - V_\tau) - \tau$  равен константе скорости реакции;
- если прямая получается в координатах  $(V_\infty - V_\tau) - \tau$  или  $1/(V_\infty - V_\tau) - \tau$ , то тангенс угла наклона прямой даёт лишь величину, пропорциональную константе скорости.

В этом случае коэффициент пропорциональности в выражении  $C = k(V_\infty - V_\tau)$  нужно определить, что можно сделать следующим образом: молярная концентрация раствора по определению равна

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{V_{\text{р-ра}}}$$

где  $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$  — число молей  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе объёмом  $V_{\text{р-ра}}$ , причём объём должен быть выражен в литрах.

В свою очередь

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{(V_\infty - V_\tau)}{V_m},$$

где  $V_m$  — молярный объём кислорода в условиях эксперимента. Используя известные газовые законы

$$\frac{pV_m}{T} = \frac{p_0V_{0,m}}{T_0}$$

и подставив значения параметров, соответствующие нормальным условиям, получим

$$V_m = \frac{760(\text{мм.рт.ст.}) \cdot 22\,400(\text{мл/моль}) \cdot T(\text{К})}{p(\text{мм.рт.ст.}) \cdot 273(\text{К})}$$

В итоге для молярной концентрации пероксида водорода получим

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{(V_\infty - V_\tau)(\text{мл}) \cdot p(\text{мм.рт.ст.}) \cdot 273(\text{К})}{V_{\text{р-ра}}(\text{л}) \cdot 760(\text{мм.рт.ст.}) \cdot 22\,400(\text{мл/моль}) \cdot T(\text{К})}$$

Коэффициент пропорциональности, связывающий концентрацию пероксида водорода в растворе с объёмом выделившегося кислорода

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = k \cdot (V_\infty - V_\tau),$$

равен

$$k = \frac{p(\text{мм.рт.ст.}) \cdot 273(\text{К})}{V_{\text{р-ра}}(\text{л}) \cdot 760(\text{мм.рт.ст.}) \cdot 22\,400(\text{мл/моль}) \cdot T(\text{К})}$$

**Приборы и реактивы:** установка для измерения объёма выделяющихся в реакции газов (рис. 2.15); пипетки на 2, 5 и 10 мл; стакан (для горячей воды); термометр; барометр; 3% -ный раствор пероксида водорода; 20% -ный раствор  $\text{FeCl}_3$ .

### Порядок выполнения работы

Для изучения скорости разложения пероксида водорода применяют установку, показанную на рисунке 2.15, которая позволяет измерять объём выделяющегося кислорода. В качестве реактора используется двухколенная пробирка (пробирка Оствальда).

1. В одно колено реактора 1 (см. рис. 2.15) с помощью пипетки поместите 10 мл (или другой объём по указанию учителя) 3% -ного раствора пероксида водорода, а во второе колено — 3 мл (или другой объём по указанию учителя) раствора хлорида железа(III) и с помощью пробки соедините реакционный сосуд с мерной бюреткой.

2. Перед началом эксперимента следует проверить герметичность системы. Для этого откройте кран и соедините измерительную бюретку с атмосферой. Поднимите уравнительный сосуд 3, чтобы заполнить бюретку жидкостью до нулевой отметки, после чего за-

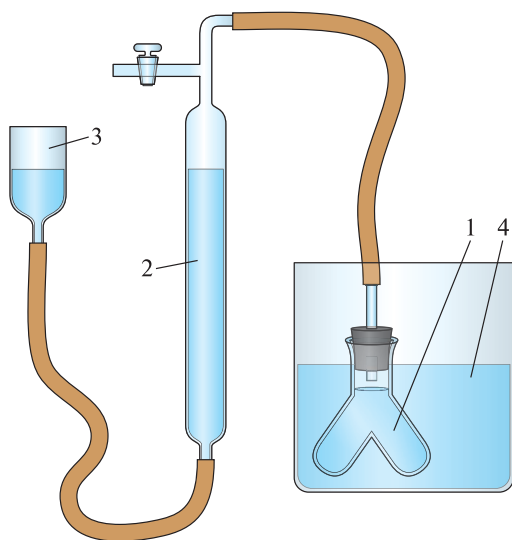


Рис. 2.15. Схема установки для изучения скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  газометрическим методом: 1 — реактор, 2 — бюретка, 3 — уравнильный сосуд, 4 — термостат

пероксид водорода перелейте в колено с катализатором, реакционный сосуд встряхните несколько раз для более полного перемешивания. Время смешения примите за время начала реакции. Кислород, выделяющийся в ходе реакции, будет вытеснять жидкость из мерной бюретки. Необходимо фиксировать объём выделившегося кислорода в зависимости от времени протекания реакции. Измерения производите через 30 секунд. При измерениях уровень жидкости в уравнильном сосуде 3 следует поддерживать на уровне жидкости в мерной бюретке 2, для того чтобы давление внутри прибора было равно атмосферному. Измерения заканчивают, если в течение 5 мин объём кислорода не увеличивается.

4. По окончании процесса выделения пузырьков кислорода приступают к определению  $V_\infty$ . Для этого реакционный сосуд помещают в водяную баню с температурой воды  $70\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживают его при этой температуре до тех пор, пока объём выделившегося кислорода не будет оставаться постоянным в течение  $5\text{--}10$  мин. В этом случае можно считать, что реакция полностью завершилась,

кройте кран и опустите сосуд 3 примерно на четверть высоты бюретки. Если обеспечена герметичность, то уровень затворной жидкости в бюретке 2, опустившись на небольшую величину, должен остановиться, не достигнув уровня жидкости в уравнильном сосуде, и должен оставаться неизменным в течение  $2\text{--}3$  мин. После этого при поднимании уравнильного сосуда до уровня жидкости в бюретке последний должен вновь вернуться к нулевой отметке. Если уровень жидкости при опущенном уравнильном сосуде будет понижаться непрерывно, прибор негерметичен. Найдите причину негерметичности и устраните её.

3. После проверки герметичности приступите к выполнению эксперимента. Для этого

однако измерение значения  $V_{\infty}$  следует производить только после извлечения реакционного сосуда из водяной бани и приведения его к прежней температуре.

### Обработка результатов

1. Экспериментальные данные, а также результаты их первичной обработки занесите в таблицу 2.6, предварив её следующими данными:

Температура опыта ..... °С  
 Объем пероксида водорода ..... мл  
 Концентрация пероксида водорода ..... %  
 Объем раствора катализатора ..... мл  
 Концентрация катализатора ..... %  
 Объем кислорода по окончании реакции  $V_{\infty}$  ..... мл

Таблица 2.6

### Результаты эксперимента

$\tau$ , мин	$V_{\tau}$ , мл	$V_{\infty} - V_{\tau}$	$\ln(V_{\infty} - V_{\tau})$	$1/(V_{\infty} - V_{\tau})$	$C_{H_2O_2}$	$1/C_{H_2O_2}$
0						
0,5						
...						

2. Для определения кинетического порядка реакции, используя табличные данные, постройте графики:

- $(V_{\infty} - V_{\tau}) - \tau$ , для проверки возможной принадлежности изучаемой реакции к реакциям нулевого порядка;
- $\ln(V_{\infty} - V_{\tau}) - \tau$ , для проверки возможной принадлежности изучаемой реакции к реакциям первого порядка;
- $1/(V_{\infty} - V_{\tau}) - \tau$ , для проверки возможной принадлежности изучаемой реакции к реакциям второго порядка.

Прямолинейность одного из графиков указывает на кинетический порядок реакции.

3. В случае прямолинейности графика в координатах первого порядка ( $\ln(V_{\infty} - V_{\tau}) - \tau$ ) определите тангенс угла наклона полученной прямой, который равен константе скорости реакции.

4. В случае прямолинейности одного из двух других графиков для графического определения константы скорости постройте дополнительный график в координатах  $C_{H_2O_2} - \tau$  или  $1/C_{H_2O_2} - \tau$  и по тангенсу угла наклона определите константу скорости реакции.

5. Сделайте вывод по результатам проделанной работы о кинетическом порядке изученной реакции. Приведите кинетическое уравнение реакции.

Сущность любой химической реакции состоит в том, что исходные вещества (или реагенты) в результате взаимодействия превращаются в продукты. В зависимости от степени превращения различают необратимые (односторонние) и обратимые (двусторонние) реакции. Необратимые реакции протекают самопроизвольно только в одном направлении, при этом происходит практически полное превращение исходных веществ, взятых в стехиометрическом соотношении, в продукты. Обратимые реакции идут не до конца. В реакционной смеси всегда присутствуют и продукты взаимодействия, и исходные вещества. Такие реакции протекают до определённого предела, который называется *состоянием химического равновесия*. Данная глава посвящена рассмотрению обратимых реакций, состояния равновесия и возможностей влияния на это состояние.

На основе учения о химическом равновесии и влиянии на него различных факторов можно объяснить и предсказать направление химических процессов, научно обосновать условия, обеспечивающие максимальный выход продуктов в них. Первым триумфом такого подхода стала разработка в начале XX в. технологии синтеза аммиака из азота и водорода.

## § 13

**Обратимые и необратимые химические реакции.  
Виды химического равновесия**

Как уже отмечалось, различают *обратимые* и *необратимые* химические реакции.

**Необратимые (односторонние)** реакции — реакции, протекающие самопроизвольно в одном направлении, которое указывают в уравнении реакции стрелкой ( $\rightarrow$ ). О таких реакциях говорят, что они идут практически до конца, т. е. до полного исчезновения реагентов.

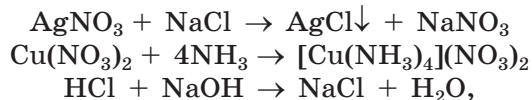
**Признаки необратимости**

1. Образование одного или нескольких устойчивых продуктов реакции:

- а) малорастворимого вещества, выпадающего в осадок;

- б) газа, улетучивающегося из реакционной смеси;  
 в) прочного комплекса или малодиссоциирующего вещества — слабых электролитов.

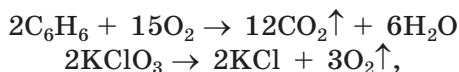
В соответствии с этим признаком такие реакции, как



протекают до конца и служат примерами *практически необратимых* процессов.

Важным является уточнение «практически», которое означает, что после протекания таких реакций в реакционной смеси имеющимися методами анализа не удаётся обнаружить присутствие реагентов. Однако по мере совершенствования методов анализа, повышения их чувствительности ситуация меняется. Например, концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  над осадком  $\text{AgCl}$  составляет около  $1,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л и может быть измерена различными физико-химическими методами анализа. Это доказывает, что первую из приведённых реакций можно отнести к обратимым, при этом её равновесие сильно смещено в сторону продуктов реакции. Поэтому подобные реакции считают необратимыми в том смысле, что в реакционной смеси содержание продуктов многократно превышает содержание исходных веществ.

2. Экзотермический характер реакции ( $\Delta_r H_T < 0$ ), протекающей с увеличением энтропии ( $\Delta_r S_T > 0$ ). Реакции, в результате которых сложные вещества экзотермически превращаются в более простые, например:



относят к *совершенно необратимым* процессам независимо от условий, так как непосредственно из продуктов таких реакций в обычных условиях реагенты нельзя получить никаким способом.

**Обратимые (двусторонние) реакции** — реакции, протекающие в заданных условиях одновременно в двух противоположных направлениях: прямом ( $\rightarrow$ ) — в сторону образования продуктов реакции из реагентов — и обратном ( $\leftarrow$ ) — в сторону образования реагентов из продуктов реакции. В уравнениях таких реакций, чтобы подчеркнуть их обратимость, вместо знака равенства используют символ обратимости ( $\rightleftharpoons$ ).

Обратимые реакции, в отличие от необратимых, не идут до конца, т. е. не происходит полного исчезновения реагентов. С точки зрения химической кинетики состояние химического равновесия характеризуется равенством скоростей прямой и обратной реакций. С точки зрения химической термодинамики при достижении равновесия при постоянных давлении и температуре энергия Гиббса принимает минимальное значение ( $\Delta_r G_T = 0$ ). В изохорно-изотермических условиях ( $V, T = \text{const}$ ) в состоянии равновесия энергия Гельмгольца минимальна ( $\Delta_r A_T = 0$ ).

Различают *истинное* и *заторможенное* химическое равновесие.

**Истинное химическое равновесие** (*химическое равновесие*) устанавливается только в закрытых системах и характеризуется следующими основными признаками:

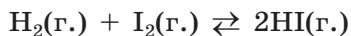
а) *неизменностью* равновесного состояния при сохранении внешних условий в виде постоянства температуры, давления и концентраций веществ, участвующих в образовании системы;

б) *подвижностью* равновесия — способностью равновесия легко смещаться в ту или иную сторону при внешних воздействиях, сколь бы малы они ни были. После прекращения внешнего воздействия система вновь возвращается в исходное равновесное состояние. Для истинного равновесия характерна однозначная количественная связь между воздействием и его результатом;

в) *двусторонностью*, т. е. возможностью достижения равновесного состояния как со стороны исходных веществ, так и со стороны продуктов реакции. Следовательно, обе реакции — и прямая, и обратная — в зависимости от условий могут протекать самопроизвольно;

г) *термодинамической устойчивостью* — минимальным значением энергии Гиббса в изобарно-изотермических условиях или энергии Гельмгольца в изохорно-изотермических.

Неизменность равновесного состояния во времени вовсе не означает, что в системе полностью прекращаются все процессы. В действительности в состоянии равновесия протекают обе реакции — прямая и обратная, но, поскольку их скорости равны, концентрации всех участников остаются постоянными. Такое состояние называется *динамическим* равновесием. В его наличии можно убедиться экспериментально. Например, взаимодействие водорода и иода с образованием иодоводорода — обратимая реакция:



Если в равновесную смесь ввести иод, содержащий небольшие количества радиоактивного иода-131, то через некоторое время он по-

является в иодоводороде, что доказывает образование и разложение иодоводорода в состоянии равновесия.

**Заторможенное химическое равновесие** лишь по первому признаку сходно с истинным, т. е. при сохранении внешних условий состояние системы не изменяется. Остальные признаки отсутствуют. Поэтому, в сущности, его нельзя назвать равновесием. Так, азотно-водородную смесь можно нагревать до высоких температур и сжимать до высоких давлений, но образования аммиака происходить не будет. Но если в эту смесь ввести катализатор, то начинается энергичное взаимодействие.

Термодинамически возможные реакции часто не протекают из-за различных по своему характеру препятствий, возникающих на их пути и тормозящих взаимодействие веществ. После устранения причин торможения одни из них приходят в состояние истинного равновесия, другие протекают практически до конца и уже не возвращаются самопроизвольно в прежнее заторможенное состояние.

Заторможенное равновесие в природе и технике встречается довольно часто. Например, древесина, нефть и другие горючие вещества находятся в контакте с воздухом и не горят, закалённая сталь также находится в состоянии заторможенного равновесия.



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Какие реакции называются: а) необратимыми; б) обратимыми?
2. Чем отличается истинное химическое равновесие от заторможенного?
3. Можно ли считать, что пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  в закрытом сосуде находится в равновесии, если известно, что в таких условиях пероксид водорода может храниться неопределённо долго, однако достаточно внести в сосуд мельчайший кусочек платины, чтобы началась интенсивная реакция разложения пероксида? Ответ поясните. Какую роль в этом случае играет платина?

### ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Необратимые (односторонние)** реакции — реакции, протекающие самопроизвольно только в одном направлении, которое указывают в уравнении реакции стрелкой ( $\rightarrow$ ).
- **Обратимые (двусторонние)** реакции — реакции, протекающие в заданных условиях одновременно в двух противоположных направлениях. В уравнениях таких реакций вместо знака равенства используют символ обратимости ( $\rightleftharpoons$ ).
- Химическое равновесие является *динамическим*.

## § 14

## Закон действующих масс. Константы равновесия



## Вспомните понятия

Закон Дальтона, уравнение Менделеева—Клапейрона, парциальное давление, молярная концентрация, мольная доля.

В газовых смесях энергия Гиббса индивидуальных газов зависит от их парциального давления:

$$G_T = G_T^0 + RT \ln p, \quad (3.1)$$

где  $G_T^0$  — стандартное значение при давлении газа 1 атм.

Аналогичное выражение справедливо для жидких и газообразных растворов, но вместо энергии Гиббса используется энергия Гельмгольца, роль парциального давления играет концентрация:

$$A_T = A_T^0 + RT \ln C, \quad (3.2)$$

а стандартное состояние соответствует концентрации 1 моль/л.

Заметим, что в уравнениях (3.1) и (3.2) под знаком логарифма стоит размерная величина, что математически некорректно. Действительно, эти выражения следовало бы приводить в виде

$$G_T = G_T^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad \text{и} \quad A_T = A_T^0 + RT \ln \frac{C}{C^0}, \quad (3.3)$$

где  $p^0$  — стандартное давление;  $C^0$  — стандартная концентрация.

Для газов стандартным считается давление  $p^0 = 1$  атм. Поэтому, если  $p$  выражено в атмосферах, то для упрощения выражения размерную величину  $p^0 = 1$  атм опускают и получают таким образом (3.1). То же самое относится к уравнению (3.2) — в нём опущена под знаком логарифма размерная стандартная концентрация  $C^0 = 1$  моль/л.

К подобным приёмам прибегают достаточно часто при использовании формул с логарифмами. Если используются другие размерности давления или концентрации (Па, мм рт. ст., моль/м<sup>3</sup> и др.), то нужно применять уравнения типа (3.3).

Рассмотрим реакцию



протекающую в газовой фазе при постоянной температуре  $T$ . Пусть все реагенты и продукты реакции представляют собой идеальные газы. Тогда энергия Гиббса реакции равна

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T &= dG_{TD} + eG_{TE} - aG_{TA} - bG_{TB} = \\ &= d(G_{TD}^0 + RT \ln p_D) + e(G_{TE}^0 + RT \ln p_E) - a(G_{TA}^0 + RT \ln p_A) - b(G_{TB}^0 + RT \ln p_B) \\ \Delta_r G_T &= \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Это выражение описывает зависимость энергии Гиббса химической реакции от состава реакционной смеси и называется *уравнением изотермы реакции Вант-Гоффа*. Первое слагаемое

$$\Delta G_T^0 = dG_{TD}^0 + eG_{TE}^0 - aG_{TA}^0 - bG_{TB}^0$$

есть стандартная энергия Гиббса реакции. Во втором слагаемом под знаком логарифма находятся парциальные давления участников процесса. При достижении равновесия  $\Delta_r G_T = 0$ , тогда

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left( \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)_{\text{равн}} \quad (3.5)$$

В этом выражении под знаком логарифма в скобках находится дробь, числитель которой представляет собой произведение *равновесных* парциальных давлений продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, знаменатель — аналогичное произведение *равновесных* парциальных давлений реагентов. Эта дробь называется *константой равновесия* химической реакции:

$$K_p = \left( \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)_{\text{равн}} \quad (3.6)$$

Константа равновесия  $K_p$  выражается через равновесные парциальные давления газов и зависит только от температуры. С учётом константы равновесия уравнения (3.4) и (3.5) можно переписать в виде

$$\Delta_r G_T = RT \left( \ln \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right) \quad (3.7)$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (3.8)$$

Уравнения (3.7) и (3.8) играют очень важную роль в химической термодинамике:

- используя справочные данные для расчёта  $\Delta G_T^0$ , можно, не проводя экспериментов, рассчитать константу равновесия и равновесный состав смеси;
- если известны стандартная энергия Гиббса реакции  $\Delta G_T^0$  (или константа равновесия  $K_p$ ) и парциальные давления реагентов (состав

исходной смеси), можно по знаку  $\Delta G_T$  судить о направлении процесса в данных условиях.

Константу равновесия можно записать через равновесные концентрации веществ (обозначаются формулой вещества в квадратных скобках):

$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (3.9)$$

Уравнение изотермы реакции:

$$\Delta A_T = RT \left( \ln \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_c \right) \quad (3.10)$$

Условие химического равновесия:

$$\Delta A_T^0 = -RT \ln K_c \quad (3.11)$$

Уравнения (3.6) и (3.9) являются математической формой основного закона химических равновесий — **закона действующих масс**, открытого норвежцами Гульдбергом и Вааге: *в состоянии равновесия отношение произведения равновесных парциальных давлений (равновесных концентраций) продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению исходных веществ есть величина постоянная при постоянной температуре.*

Взаимосвязь между константами равновесия  $K_p$  и  $K_c$  легко установить, используя уравнение Менделеева—Клапейрона, из которого

$$p = \frac{n}{V} RT = CRT$$

Тогда  $(p_A)_{\text{равн}} = [A]RT$ ;  $(p_B)_{\text{равн}} = [B]RT$ ;  $(p_D)_{\text{равн}} = [D]RT$ ;  $(p_E)_{\text{равн}} = [E]RT$ . Подставив эти соотношения в уравнение (3.6), получим

$$K_p = \frac{[D]^d \cdot (RT)^d \cdot [E]^e \cdot (RT)^e}{[A]^a \cdot (RT)^a \cdot [B]^b \cdot (RT)^b} = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot (RT)^{(d+e-a-b)},$$

или

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{(\Delta n)}, \quad (3.12)$$

где  $\Delta n$  — изменение числа молей газов в ходе реакции.

Как вы знаете, универсальная газовая постоянная  $R$  имеет значение 8,314 Дж/(моль · К). Однако в некоторых случаях она имеет другой размерность и значение:  $R = 1,99$  кал/(моль · К) = 0,082 (л · атм)/(моль · К). В уравнении (3.12) используется значение  $R = 0,082$  (л · атм)/(моль · К).

Закон действующих масс позволяет рассчитывать константу равновесия, зная состав равновесной смеси, и, напротив, определять равновесный состав системы на основе константы равновесия.

**Пример 1**

Уксусная кислота диссоциирует в воде согласно уравнению



Рассчитайте константу равновесия, зная равновесные концентрации:  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**Решение**

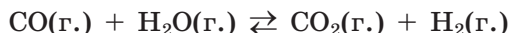
Составим выражение для константы равновесия и подставим в него равновесные концентрации:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4}}{5,6 \cdot 10^{-4}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

Рассмотрим пример определения равновесного состава по известной константе равновесия.

**Пример 2**

Вычислите равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции



при 1023 К, если  $K_c = 1$ , а исходные концентрации  $C_{\text{CO}} = 3,0$  моль/л,  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 3,0$  моль/л,  $C_{\text{CO}_2} = C_{\text{H}_2} = 0$  моль/л. Рассчитайте  $K_p$ .

**Решение**

По ходу реакции концентрация CO и H<sub>2</sub>O будет уменьшаться, концентрация CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> — расти. Примем, что концентрация, например, CO<sub>2</sub> к состоянию равновесия увеличится на  $x$  моль/л. По уравнению реакции на столько же увеличится концентрация H<sub>2</sub> и уменьшится концентрация CO и H<sub>2</sub>O.

	$\text{CO}_{(г.)} + \text{H}_2\text{O}_{(г.)} \rightleftharpoons \text{CO}_2_{(г.)} + \text{H}_2_{(г.)}$			
Исходная концентрация, моль/л	3,0	3,0	0	0
Изменение концентрации, моль/л	$x$	$x$	$x$	$x$
Равновесная концентрация, моль/л	$3,0 - x$	$3,0 - x$	$x$	$x$

Подставим равновесные концентрации в выражение константы равновесия:

$$K_c = 1 = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x \cdot x}{(3,0 - x)(3,0 - x)}$$

Отсюда  $x^2 = 9 - 6x + x^2$ , т. е.  $x = 1,5$  моль/л.

В итоге равновесные концентрации будут равны:  $[\text{CO}_2] = 1,5$  моль/л,  $[\text{H}_2] = 1,5$  моль/л,  $[\text{CO}] = 3,0 - 1,5 = 1,5$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{O}] = 3,0 - 1,5 = 1,5$  моль/л.

Для расчёта  $K_p$  воспользуемся уравнением (3.12):

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{(\Delta n)} = 1 \cdot (0,082 \cdot 1023)^{2-2} = 1, \text{ т. е. } K_p = K_c$$

Кроме этого, широко используется константа равновесия, выраженная через мольные доли компонентов:

$$K_X = \left( \frac{X_D^d \cdot X_E^e}{X_A^a \cdot X_B^b} \right)_{\text{равн}} \quad (3.13)$$

Напомним, что мольная доля компонента — отношение числа молей данного компонента к числу молей всех компонентов смеси, например

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_D + n_E}$$

Взаимосвязь между  $K_p$  и  $K_X$  можно найти, используя закон Дальтона:

$$p_i = X_i \cdot p$$

Тогда  $(p_A)_{\text{равн}} = (X_A)_{\text{равн}} \cdot p$ ;  $(p_B)_{\text{равн}} = (X_B)_{\text{равн}} \cdot p$ ;  $(p_D)_{\text{равн}} = (X_D)_{\text{равн}} \cdot p$ ;  $(p_E)_{\text{равн}} = (X_E)_{\text{равн}} \cdot p$ . Подставив эти соотношения в уравнение (3.6), после небольших преобразований получим

$$K_p = K_X \cdot p^{\Delta n} \quad (3.14)$$

### Особенности описания химического равновесия в гетерогенных системах

Законы термодинамики в равной мере распространяются на все системы, независимо от их агрегатного состояния. В гетерогенных системах вещества находятся в различных фазах и взаимодействуют только на границе раздела фаз. Энергия Гиббса конденсированных (твёрдых и жидких) веществ не зависит от парциальных давлений и равна стандартной энергии Гиббса:  $G_T = G_T^0$ . Таким образом, для гетерогенной реакции



изменение энергии Гиббса будет равно

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T &= dG_{TD} + eG_{TE} - aG_{TA} - bG_{TB} = \\ &= dG_{TD}^0 + e(G_{TE}^0 + RT \ln p_E) - aG_{TA}^0 - b(G_{TB}^0 + RT \ln p_B) \\ \Delta_r G_T &= \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{p_E^e}{p_B} \end{aligned} \quad (3.15)$$

При равновесии, когда  $\Delta_r G_T = 0$ , уравнение (3.15) примет вид

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \left( \frac{p_E^e}{p_B} \right)_{\text{равн}}$$

Выражение в скобках — константа равновесия данной гетерогенной реакции, т. е.

$$K_p = \left( \frac{p_E^e}{p_B} \right)_{\text{равн}},$$

и в неё входят только парциальные давления газообразных веществ.

Обобщая, можно сделать вывод, что в выражение константы равновесия  $K_p$  гетерогенной реакции входят только парциальные давления газообразных компонентов; в выражение константы равновесия  $K_c$  входят концентрации газообразных и растворённых веществ.



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Сформулируйте закон действующих масс. В чём особенность его применения к гетерогенным реакциям?
2. Запишите  $K_p$ ,  $K_c$  и  $K_X$  для следующих реакций:
  - а)  $4\text{NH}_3(\text{г.}) + 5\text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{г.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$
  - б)  $4\text{NH}_3(\text{г.}) + 3\text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{г.}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$

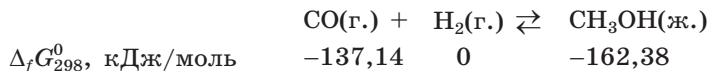
Установите соотношение между ними в каждом случае.

3. В реакции между раскалённым железом и водяным паром



при достижении равновесия парциальные давления водорода и водяного пара равны 3,2 и 2,4 кПа соответственно. Рассчитайте  $K_p$ , если 1 атм = 101,3 кПа.

4. Как связана константа равновесия  $K_p$  с изменением стандартной энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^0$ ?
5. Определите  $K_p$ ,  $K_c$  и  $K_X$  реакции получения метанола из оксида углерода и водорода при  $T = 298 \text{ К}$  и  $p = 1 \text{ атм}$ . Значение энергии Гиббса образования веществ приведены под формулами веществ.



## ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Закон действующих масс** — в состоянии равновесия отношение произведения равновесных парциальных давлений (равновесных концентраций) продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению исходных веществ есть величина постоянная при постоянной температуре.
- Константа равновесия, выраженная через равновесные парциальные давления, рассчитывается по формуле

$$K_p = \left( \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} \right)_{\text{равн}}$$

- Константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации, рассчитывается по формуле

$$K_c = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

- Константа равновесия, выраженная через равновесные молярные доли, рассчитывается по формуле

$$K_X = \left( \frac{X_D^d \cdot X_E^e}{X_A^a \cdot X_B^b} \right)_{\text{равн}}$$

- Взаимосвязь между константами равновесия  $K_p$ ,  $K_c$  и  $K_X$ :

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_X \cdot p^{\Delta n},$$

где  $R = 0,082$  (л · атм)/(моль · К);  $\Delta n$  — изменение числа молей газов в ходе реакции.

- Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа:

$$\Delta G_T = RT \left( \ln \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right) \quad \text{или} \quad \Delta A_T = RT \left( \ln \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_c \right)$$

- Условие химического равновесия:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= -RT \ln K_p \quad \text{при } p, T = \text{const} \\ \Delta A_T^0 &= -RT \ln K_c \quad \text{при } V, T = \text{const} \end{aligned}$$

- Для гетерогенных систем в выражение константы равновесия  $K_p$  входят только парциальные давления газообразных компонентов; в выражение константы равновесия  $K_c$  входят концентрации газообразных и растворённых веществ.

## § 15

## Влияние различных факторов на состояние равновесия

Различные факторы по-разному влияют на состояние равновесия: одни ускоряют либо замедляют его наступление, другие смещают его положение. И то и другое оказывается полезным на практике: ускорение наступления состояния равновесия сокращает продолжительность процесса, что позволяет экономить время; смещение положения равновесия в прямом направлении увеличивает выход целевых продуктов.

**Влияние катализатора**

Катализатор влияет на скорость реакции, изменяя механизм процесса и его энергию активации. Вместе с тем катализатор не влияет на термодинамические характеристики реакции, такие, как тепловой эффект  $\Delta_r H_T^0$ , изменение энтропии  $\Delta_r S_T^0$ , изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^0$ , а также на константу равновесия, поэтому не вызывает смещения положения равновесия. Ускоряя в равной степени как прямую, так и обратную реакции, катализатор способствует более быстрому установлению равновесия, т. е. сокращению времени, необходимого для его достижения.

**Влияние концентрации веществ — участников равновесия**

Согласно закону действующих масс концентрации веществ — участников равновесного процесса взаимосвязаны: изменение концентрации любого компонента в системе приведёт к соответствующему изменению концентраций всех остальных компонентов. При этом их соотношение (3.6) останется неизменным и равным  $K_C$ . Определить направление смещения равновесия можно, используя уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа, которое для реакции



можно записать в виде

$$\Delta_r G_T = RT \left( \ln \frac{p_D^d \cdot p_M^m}{p_A^a \cdot p_B^b} - \ln K_p \right) = RT (\ln Q_p - \ln K_p)$$

$$\Delta_r G_T = RT \ln \left( \frac{Q_p}{K_p} \right) \quad (3.16)$$

или

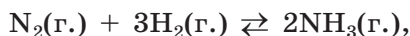
$$\Delta_r A_T = RT \left( \ln \frac{C_D^d \cdot C_M^m}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_c \right) = RT (\ln Q_c - \ln K_c)$$

$$\Delta_r A_T = RT \ln \left( \frac{Q_c}{K_c} \right) \quad (3.17)$$

Величины

$$Q_p = \frac{p_D^d \cdot p_M^m}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad \text{и} \quad Q_c = \frac{C_D^d \cdot C_M^m}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

обозначают буквой  $Q$  (от слова *quotient* — отношение). По форме они совпадают с константами равновесия  $K_p$  и  $K_c$ , однако, в отличие от них, рассчитываются при любом, а не только при равновесном составе реакционной смеси. Используя изотерму реакции, можно определить направление реакции при любом составе смеси, в том числе после внесения в равновесный состав дополнительных порций веществ — участников равновесного процесса. При наступлении равновесия  $Q_p = K_p$ . Для примера рассмотрим процесс синтеза аммиака:



для которого

$$K_p = \left( \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \right)_{\text{равн}}; \quad Q_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}$$

Предположим, в систему, находящуюся в состоянии равновесия, когда  $Q_p = K_p$ , добавили азот. В результате этого парциальное давление азота увеличилось, величина  $Q_p$  стала меньше, чем  $K_p$ . В итоге согласно изотерме Вант-Гоффа  $\Delta_r G_T$  стало меньше нуля, т. е. равновесие смещается вправо, в сторону образования аммиака. Аналогично можно оценить влияние добавок водорода и аммиака на состояние равновесия.

Обобщая сказанное, сформулируем вывод: *увеличение в равновесной системе концентраций (парциальных давлений) исходных веществ вызывает смещение положения равновесия в сторону образования продуктов, и, наоборот, повышение концентраций (парциальных давлений) продуктов смещает положение равновесия в сторону исходных веществ.*

Уравнение изотермы Вант-Гоффа позволяет проводить количественные расчёты, связанные с оценкой влияния концентраций на состояние равновесия.

**Пример 1**

Состояние равновесия реакции



установилось при следующих концентрациях веществ:  $[A] = [B] = 2$  моль/л;  $[D] = [E] = 1$  моль/л. Затем концентрацию вещества В увеличили на 4 моль/л. Установите, в каком направлении сместится равновесие, и рассчитайте концентрации веществ после установления нового равновесия,  $T = 298$  К.

**Решение**

Для рассматриваемой реакции  $\Delta n = 0$ , следовательно,  $K_p = K_c = K_x$ .

$$K_c = \frac{[D] \cdot [E]}{[A] \cdot [B]} = \frac{1 \cdot 1}{2 \cdot 2} = 0,25$$

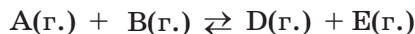
Сразу после введения дополнительного количества вещества В его концентрация стала  $C_B = 2 + 4 = 6$  моль/л. Концентрации остальных веществ не изменились.

$$Q_c = \frac{C_D \cdot C_E}{C_A \cdot C_B} = \frac{1 \cdot 1}{2 \cdot 6} = 0,083$$

Используя уравнение изотермы Вант-Гоффа, рассчитаем  $\Delta_r G_T$  для данного состава системы:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298} &= \Delta_r A_T = RT \ln \left( \frac{Q_c}{K_c} \right) = 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0,083}{0,25} = \\ &= -2721,9 \text{ Дж} = -2,72 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$\Delta_r G_{298} < 0$ , следовательно, равновесие сместится в сторону продуктов реакции, концентрации реагентов будут уменьшаться, продуктов реакции — увеличиваться. Установится новое равновесие, при котором  $Q_c = K_c = 0,25$ .



Исходная концентрация, моль/л	2	6	1	1
Изменение концентрации, моль/л	$x$	$x$	$x$	$x$
Равновесная концентрация, моль/л	$2 - x$	$6 - x$	$1 + x$	$1 + x$

$$K_c = 0,25 = \frac{(1+x) \cdot (1+x)}{(2-x) \cdot (6-x)} = \frac{1+2x+x^2}{12-8x+x^2}$$

После преобразований получим квадратное уравнение  $0,75x^2 + 4x - 2 = 0$ , корнями которого будут два значения  $x$ :  $x_1 = 0,46$ ;  $x_2 = -9,89$ . Второй корень отбрасываем, так как искомое значение не может быть отрицательной величиной. Таким образом, новое равновесие установится при следующих концентрациях веществ:

$[A] = 2 - 0,46 = 1,54$  моль/л;  $[B] = 6 - 0,46 = 5,54$  моль/л;  $[D] = [E] = 1 + 0,46 = 1,46$  моль/л. Расчёты показывают: равновесные концентрации продуктов увеличились по сравнению с первым равновесным состоянием. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что увеличение в равновесной системе концентраций исходных веществ вызывает смещение положения равновесия в сторону образования продуктов.

### Влияние температуры

Все константы равновесия зависят от температуры. В частности, зависимость константы равновесия  $K_p$  от температуры описывается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} \quad (3.18)$$

В таком виде уравнение изобары Вант-Гоффа позволяет сделать качественные выводы о влиянии температуры на химическое равновесие. Это влияние определяется знаком теплового эффекта. Если реакция эндотермическая, т. е.  $\Delta_r H_T^0 > 0$ , то

$$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$$

и с повышением температуры константа равновесия растёт, равновесие смещается в сторону продуктов реакции. Если реакция экзотермическая, т. е.  $\Delta_r H_T^0 < 0$ , то

$$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$$

и с повышением температуры константа равновесия уменьшается, равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Таким образом, *повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермической реакции.*

Для количественных расчётов уравнение (3.16) необходимо проинтегрировать. Если принять, что  $\Delta_r H_T^0$  не зависит от температуры, то результатом интегрирования будет функция

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \text{const}, \quad (3.19)$$

представляющая собой прямую линию в координатах  $\ln K_p - 1/T$  (рис. 3.1), тангенс угла наклона которой равен  $-\Delta_r H_T^0/R$ . Это вариант графического определения теплового эффекта процесса. Обычно его используют, если невозможно непосредственно экспериментально

определить тепловой эффект (например, реакция осуществима только при высоких температурах).

При интегрировании уравнения (3.18) в интервале температур  $T_1 - T_2$ , в пределах которого можно считать  $\Delta_r H_T^0 = \text{const}$ , можно получить следующий вид уравнения изобары Вант-Гоффа в интегральной форме:

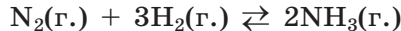
$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = -\frac{\Delta_r H_T^0 (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1} \quad (3.20)$$

С помощью уравнения (3.20)

также можно рассчитать тепловой эффект реакции, если известны значения константы равновесия при двух температурах. Кроме того, оно позволяет пересчитать константу равновесия с одной температуры на другую, зная тепловой эффект.

### Пример 2

Для реакции



при 298 К  $K_p = 6,0 \cdot 10^5$ ,  $\Delta_f H_{298 \text{ NH}_3}^0 = -46,1$  кДж/моль. Определите значение константы равновесия при 500 К, считая тепловой эффект реакции в этом интервале температур постоянным.

### Решение

1. Найдём тепловой эффект реакции, используя следствие из закона Гесса:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 2 \cdot \Delta_f H_{298 \text{ NH}_3}^0 - \Delta_f H_{298 \text{ N}_2}^0 - 3 \cdot \Delta_f H_{298 \text{ H}_2}^0 = -92,2 \text{ кДж.}$$

$\Delta_r H_{298}^0 < 0$ , следовательно, данная реакция экзотермическая, протекает с выделением теплоты.

2. Рассчитаем константу равновесия при 500 К. Согласно уравнению (3.20)

$$\begin{aligned} \ln K_{p_2} &= \ln K_{p_1} + \frac{\Delta_r H_T^0 (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1} = \\ &= \ln(6,0 \cdot 10^5) + \frac{-92,2 \cdot 10^3 (500 - 298)}{8,314 \cdot 500 \cdot 298} = -1,73, \end{aligned}$$

откуда  $K_{p_2} = e^{-1,73} = 0,18$ .

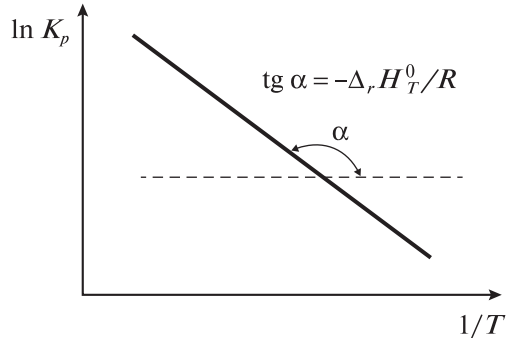


Рис. 3.1. Графическое определение теплового эффекта по зависимости константы равновесия от температуры

Полученный результат подтверждает вывод, сделанный ранее на основе качественного анализа уравнения (3.18): с повышением температуры константа равновесия экзотермической реакции уменьшается, равновесие смещается в сторону исходных веществ.

### Влияние общего давления

Изменением давления можно смещать равновесие только тех реакций, в которых участвуют или образуются вещества в газообразном состоянии. Из всех констант равновесия давление влияет только на  $K_X$ . Зависимость  $K_X$  от давления описывается *уравнением Планка—Ван Лаара*:

$$\frac{d \ln K_X}{dp} = -\frac{\Delta n}{p} = -\frac{\Delta V}{RT}, \quad (3.21)$$

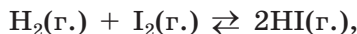
где  $\Delta n$  — изменение числа молей газов в результате реакции;  $\Delta V$  — изменение объёма системы в результате реакции.

Анализируя уравнение (3.21), можно сделать следующие выводы:

- Если обратимая реакция протекает без изменения числа молей газообразных веществ, т. е. если объём системы не меняется ( $\Delta n = 0$ ,  $\Delta V = 0$ ), то

$$\frac{d \ln K_X}{dp} = 0,$$

константа равновесия  $K_X$  не зависит от давления и, следовательно, изменение давления не влияет на смещение положения химического равновесия. Например, изменение давления не сказывается на равновесии реакции



для неё  $\Delta n = 2 - (1 + 1) = 0$ .

- Для реакций, сопровождающихся увеличением числа молей газообразных веществ, т. е. увеличением объёма системы ( $\Delta n > 0$ ,  $\Delta V > 0$ ), левая часть уравнения Планка—Ван Лаара будет отрицательной:

$$\frac{d \ln K_X}{dp} < 0,$$

константа равновесия  $K_X$  уменьшается с увеличением давления, положение равновесия смещается в сторону исходных веществ. Пример реакции такого типа:

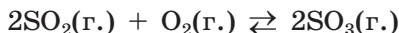


для которой  $\Delta n = 2 - 1 = 1$ .

- Наконец, для реакций, протекающих с уменьшением числа молей газообразных веществ, т. е. уменьшением объёма системы ( $\Delta n < 0$ ,  $\Delta V < 0$ ), левая часть уравнения (3.21) положительна:

$$\frac{d \ln K_X}{dp} > 0,$$

с ростом давления  $K_X$  увеличивается, положение равновесия смещается в сторону прямой реакции, т. е. продуктов. Например, для реакции



$\Delta n = 2 - (2 + 1) = -1$  и увеличение давления смещает равновесие в сторону образования  $\text{SO}_3$ .

Обобщая рассмотренные случаи, можно сформулировать правило: *увеличение давления смещает равновесие в сторону той реакции (прямой или обратной), которая сопровождается уменьшением объёма (числа молей газообразных участников равновесного процесса).*

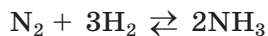
При решении практических задач химика обычно интересуют не константы равновесия как таковые, а соотношение между компонентами в равновесной смеси. Для оценки влияния давления на состав равновесной смеси можно использовать уравнение

$$K_X = K_p(p)^{-\Delta n}, \quad (3.22)$$

которое является интегральной формой уравнения Планка—Ван Лаара.

### Пример 3

Рассчитайте состав равновесной смеси  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$  при 773 К, если для процесса была взята стехиометрическая смесь азота и водорода. Константа равновесия  $K_p$  синтеза аммиака из простых веществ по реакции



равна при этой температуре  $7,62 \cdot 10^{-5}$ . Оцените влияние общего давления на содержание аммиака в равновесной смеси.

### Решение

В стехиометрической смеси соотношение между количествами азота и водорода по ходу процесса всегда остаётся постоянным:

$$X_{\text{N}_2} : X_{\text{H}_2} = 1 : 3$$

Поскольку  $X_{\text{N}_2} + X_{\text{H}_2} + X_{\text{NH}_3} = 1$ , то можно выразить мольные доли  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  через мольную долю аммиака:

$$X_{\text{N}_2} = \frac{1}{4}(1 - X_{\text{NH}_3})$$

$$X_{\text{H}_2} = \frac{3}{4}(1 - X_{\text{NH}_3}),$$

и, следовательно,

$$K_X = \frac{X_{\text{NH}_3}^2}{X_{\text{N}_2} \cdot X_{\text{H}_2}^3} = \frac{X_{\text{NH}_3}^2}{1/4(1 - X_{\text{NH}_3}) \cdot (3/4)^3(1 - X_{\text{NH}_3})^3}$$

В рассматриваемой реакции  $\Delta n = -2$ , т. е.  $K_X = K_p \cdot (p)^2$ . Таким образом,

$$\frac{X_{\text{NH}_3}^2}{(1 - X_{\text{NH}_3})^4} = \frac{27}{256} K_p \cdot (p)^2$$

Подставляя значение  $K_p$  и извлекая квадратный корень из обеих частей уравнения, получаем

$$\frac{X_{\text{NH}_3}}{(1 - X_{\text{NH}_3})^2} = 2,83 \cdot 10^{-3} p$$

Мольная доля аммиака в равновесной смеси находится решением квадратного уравнения

$$X_{\text{NH}_3}^2 - \left(2 + \frac{353}{p}\right) X_{\text{NH}_3} + 1 = 0$$

Отсюда при  $p = 1$  атм  $X_{\text{NH}_3} = 0,0028$ , а при  $p = 100$  атм  $X_{\text{NH}_3} = 0,188$ .

Таким образом, равновесное содержание аммиака резко возрастает с увеличением давления. Это имеет важное значение для промышленного получения аммиака из водорода и азота.

При низких температурах константа равновесия синтеза аммиака велика (при 298 К  $K_p = 6,0 \cdot 10^5$ ) и теоретически возможно близкое к количественному превращение азота и водорода в аммиак. Однако скорость реакции при такой температуре слишком низкая. При повышении температуры из-за экзотермичности процесса константа равновесия падает до очень низких значений. Как показывает приведённый расчёт, даже при столь малой константе равновесия (при 773 К  $K_p = 7,62 \cdot 10^{-5}$ ) можно получить значительное содержание аммиака в равновесной смеси, повышая давление в реакторе. Это и используется на практике — реакцию проводят при повышенных давлениях.

### Принцип Ле Шателье—Брауна

Уравнения изотермы, изобары и изохоры Вант-Гоффа, а также уравнение Планка—Ван Лаара позволяют количественно определить смещение равновесия при изменении состава, температуры и давления системы. Для качественного определения направления смещения химического равновесия при изменении внешних условий можно использовать **принцип подвижного равновесия Ле Шателье—Брауна**:

*если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать внешнее воздействие путём изменения какого-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе происходит изменение равновесного состава и смещение положения равновесия в направлении того процесса, протекание которого ослабляет влияние этого воздействия.*

Если в равновесную систему добавить какое-либо вещество, участвующее в равновесии, то в системе усилится процесс, направленный на расходование добавленного вещества, который будет протекать до восстановления нарушенного равновесия. И наоборот, удаление из равновесной системы какого-либо из веществ приводит к протеканию процесса, направленного на образование этого вещества. Потому для увеличения выхода продукта стремятся поддерживать высокую концентрацию исходных веществ и удалять образующиеся продукты. Например, при синтезе аммиака из азота и водорода из равновесной смеси постоянно удаляют образовавшийся аммиак и насыщают смесь дополнительными порциями азота и водорода.

Если повысить температуру равновесной системы, то будет преобладать процесс, направленный на понижение температуры системы. И наоборот, при понижении температуры равновесной системы в ней усиливается процесс, направленный на повышение температуры. Поэтому для увеличения выхода продукта экзотермические процессы ( $\Delta_r H_T^0 < 0$ ) стремятся вести при более низкой температуре, а эндотермические ( $\Delta_r H_T^0 > 0$ ) — при более высокой.

Если повысить давление равновесной системы, то усилится процесс, направленный на понижение давления путём уменьшения объёма системы, т. е. сокращения числа молей газообразных веществ. И наоборот, при понижении давления в системе будет преобладать процесс, направленный на повышение давления путём увеличения объёма, т. е. увеличения числа молей газообразных участников

равновесного процесса. Поэтому для увеличения выхода продукта процессы, протекающие с увеличением числа молей газов ( $\Delta n > 0$ ), стремятся вести при низком давлении, а процессы, сопровождаемые уменьшением числа молей газов ( $\Delta n < 0$ ), — при высоком. Например, гидрирование, галогенирование, полимеризацию непредельных углеводородов ведут при высоком давлении, а дегидрирование, пиролиз, крекинг углеводородов — при пониженном.



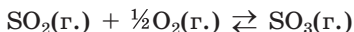
## Контрольные вопросы и упражнения

1. При  $25^\circ\text{C}$   $\Delta_r G_{298}^0_{\text{NH}_3} = -16,5$  кДж/моль. Рассчитайте  $\Delta_r G_{298}$  реакции образования аммиака при парциальных давлениях  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$ , равных 3 атм, 1 атм и 4 атм соответственно. В какую сторону реакция будет идти самопроизвольно при этих условиях?
2. Равновесие гетерогенной реакции



протекающей при некоторой температуре, установилось при следующих концентрациях газообразных участников процесса:  $[\text{CO}_2] = 2,40$  моль/л;  $[\text{CO}] = 0,24$  моль/л. Рассчитайте новые равновесные концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , если первоначально установившееся равновесие было нарушено увеличением концентрации  $\text{CO}$  на 1,20 моль/л.

3. С ростом температуры равновесие реакции



смещается влево. Сделайте вывод о знаке теплового эффекта реакции.

4. Для реакции



получены следующие данные по зависимости константы равновесия от температуры:

T, K	350	400	450	500
$K_p$	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-1}$	1,48

Определите графически стандартную энтальпию реакции в этом температурном интервале.

5. Почему повышение давления способствует увеличению растворимости газов в жидкостях?

## ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- Катализатор не влияет на константу равновесия, поэтому не вызывает смещения положения равновесия. Катализатор способствует более быстрому установлению равновесия.
- Сместить положение равновесия можно, изменяя концентрации веществ, входящих в выражение константы равновесия, температуру, общее давление.
- Увеличение в равновесной системе концентраций (парциальных давлений) исходных веществ вызывает смещение положения равновесия в сторону образования продуктов, и, наоборот, повышение концентраций (парциальных давлений) продуктов смещает положение равновесия в сторону исходных веществ.
- Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, и, наоборот, понижение температуры смещает равновесие в сторону экзотермической реакции.
- Увеличение давления смещает равновесие в сторону той реакции (прямой или обратной), которая сопровождается уменьшением объёма (числа молей газообразных участников равновесного процесса).
- *Принцип подвижного равновесия Ле Шателье—Брауна:* если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать внешнее воздействие путём изменения какого-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе происходит изменение равновесного состава и смещение положения равновесия в направлении того процесса, протекание которого ослабляет влияние этого воздействия.

## Практическая работа № 5. Химическое равновесие

### Опыт 1. Влияние изменения концентраций компонентов и добавок посторонних веществ на положение химического равновесия

**Цель опыта:** оценить влияние изменения концентраций веществ — участников равновесного процесса и добавок посторонних веществ на положение химического равновесия.

**Сущность опыта.** В данном опыте влияние посторонних веществ и изменения концентраций компонентов на положение химического равновесия изучается на примере обратимой гомогенной реакции,

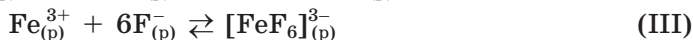
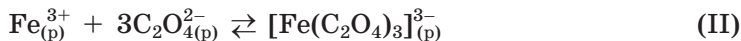
протекающей в растворе между ионом  $\text{Fe}^{3+}$  (ионом-комплексобразователем) и роданид-ионами  $\text{NCS}^-$  (анионами-лигандами):



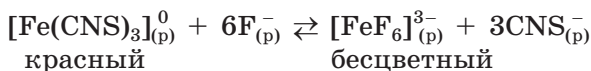
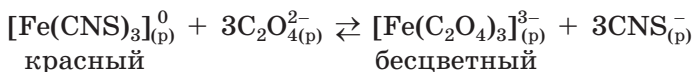
где при  $n = 1; 2; 3; 6; z = 2^+; 1^+; 0; 3^-$  — соответственно.

Продуктами реакции, окрашивающими раствор в красный цвет, являются комплексы железа, состав которых зависит от соотношения концентрации реагирующих веществ. При большом избытке роданид-ионов красная окраска появляется даже при ничтожно малых концентрациях ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , и продукт, отвечающий за её появление, — комплекс  $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ . При близких концентрациях ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{NCS}^-$  окрашенным соединением, преимущественно образующимся в растворе, является роданид железа  $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]^0$ . По изменению интенсивности красной окраски судят о концентрации комплексов, т. е. о направлении смещения положения равновесия.

Протеканию данной реакции мешают анионы-лиганды, образующие с ионом  $\text{Fe}^{3+}$  более устойчивые, но бесцветные комплексы. К их числу относятся, в частности, оксалат- и фторид-ионы:



В их присутствии положение равновесия реакции (I) смещается влево из-за протекания реакций (II) или (III), которые приводят к уменьшению концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Вследствие этого роданидные комплексы разрушаются, а интенсивность красной окраски ослабевает. Разрушение одних и образование других комплексов описываются уравнениями



Положение равновесия смещено вправо.

**Приборы и реактивы:** пробирки, 5 шт. в штативе; химический стакан на 50 мл; мерные цилиндры или пипетки на 10 мл; шпатель; стеклянные палочки, 5 шт.; растворы: 0,01M  $\text{FeCl}_3$  (можно заменить на  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  или  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), 0,02M  $\text{NH}_4\text{NCS}$  или  $\text{KNCS}$ ; твёрдые вещества:  $\text{FeCl}_3$  (можно заменить на  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  или  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ),  $\text{NH}_4\text{NCS}$  (или  $\text{KNCS}$ ),  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{NaF}$  (или  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ).

**Порядок выполнения**

1. В химическом стакане на 50 мл смешайте по 10 мл 0,01М раствора  $\text{FeCl}_3$  и 0,02М раствора  $\text{NH}_4\text{NCS}$ . Отметьте происходящие при этом изменения.

2. Полученный раствор разлейте поровну в 5 пробирок.

3. Первую пробирку оставьте в качестве эталона — образца для сравнения окраски. Во вторую, третью, четвёртую и пятую добавьте на кончике шпателя кристаллические вещества:  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NCS}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaF}$ .

4. Содержимое пробирок тщательно перемешайте с помощью стеклянных палочек до полного растворения солей. Отметьте изменение интенсивности окраски растворов в каждой из пробирок в сравнении с эталоном.

**Обработка результатов**

1. Исходные данные, наблюдения и выводы занесите в таблицу 3.1.

Таблица 3.1

**Результаты эксперимента**

Исходные данные		Наблюдения	Выводы				
Номер пробирки	Добавляемое вещество		Изменение (ослабление, усиление) интенсивности красной окраски раствора	Изменение (увеличение, уменьшение) равновесной концентрации			
		$\text{FeCl}_3$		$\text{NH}_4\text{NCS}$	$\text{Fe}(\text{NCS})_3$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	
1	Эталон	Красная	Первоначально установившееся равновесие в системе $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{NCS} = \text{Fe}(\text{NCS})_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ с равновесными концентрациями компонентов				
2	$\text{FeCl}_3$						
3	$\text{NH}_4\text{NCS}$						
4	$\text{NH}_4\text{Cl}$						
5	$\text{NaF}$						

2. Объясните причину появления интенсивной красной окраски при сливании растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NCS}$ .

3. Напишите выражение константы равновесия  $K_c$ .

4. На основании наблюдений изменения интенсивности окраски раствора сделайте выводы об изменении равновесных концентраций компонентов и о смещении положения равновесия в системе при добавлении: а)  $\text{FeCl}_3$ ; б)  $\text{NH}_4\text{NCS}$ ; в)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; г)  $\text{NaF}$ .

5. Сместится ли положение равновесия в изучаемой системе при увеличении её объёма, т. е. при разбавлении? Свой ответ аргументируйте.

6. Как согласуются полученные результаты с принципом Ле Шателье—Брауна и законом действующих масс?

### Опыт 2. Изучение химического равновесия гомогенной реакции

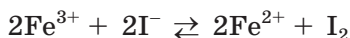
(Этот опыт рекомендуется для школьников с высоким уровнем теоретической и экспериментальной подготовки.)

**Цель опыта:** экспериментально определить константу равновесия гомогенной реакции, рассчитать изменение энергии Гиббса ( $\Delta G_T^0$ ).

**Сущность опыта.** В предлагаемом опыте проводится химико-аналитическое определение значений равновесных концентраций участников реакции с последующим расчётом константы равновесия на основе закона действующих масс. Объектом исследования является реакция



Ионно-молекулярное уравнение данной реакции следующее:

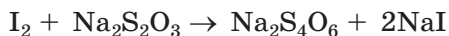


Константа равновесия записывается в виде

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{I}^-]^2},$$

где  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{I}_2]$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]$  и  $[\text{I}^-]$  — равновесные концентрации участников процесса.

За ходом реакции можно следить, контролируя концентрацию одного из реагентов или продуктов реакции. В данном случае определяют концентрацию образовавшегося иода, оттитровывая пробу реакционной смеси раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. При этом протекает реакция



Для того чтобы состав пробы не изменился с момента её отбора до начала титрования, пробу «замораживают», смешивая с ледяной водой. При этом происходит резкое снижение температуры и разбавление раствора. Всё это приводит к торможению всех процессов в системе.

Определив титрованием концентрацию иода, по уравнению реакции рассчитывают концентрации остальных участников процесса.

При достижении состояния равновесия концентрации перестают изменяться. Эти равновесные концентрации используются для расчёта константы равновесия  $K_c$ .

Зная константу равновесия, можно рассчитать энергию Гиббса по уравнению

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_c$$

**Приборы и реактивы:** мерные цилиндры на 50 мл, 2 шт.; колба на 100 мл с пробкой; пипетка на 10 мл; бюретка на 25 мл; конические колбы для титрования, 2 шт.; термометр; 0,03М раствор  $\text{FeCl}_3$ ; 0,03М раствор  $\text{KI}$ ; 0,01н раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в бюретке; раствор крахмала, секундомер.

#### Порядок выполнения

1. Заполните колбу на 500 см<sup>3</sup> дистиллированной водой и поставьте охлаждаться в воду со льдом.

2. С помощью мерных цилиндров отмерьте по 50 мл 0,03М раствора хлорида железа  $\text{FeCl}_3$  и 0,03М раствора иодида калия  $\text{KI}$ .

3. Слейте приготовленные растворы  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KI}$  в колбу на 100 мл. Момент сливания растворов примите за начало процесса. Колбу плотно закройте пробкой.

4. Каждые 10 мин с помощью пипетки на 10 мл отбирайте пробу раствора. Взятую пробу слейте в колбу для титрования с 30 мл охлаждённой дистиллированной воды и сразу оттитруйте раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Охлаждённая вода используется для разбавления реакционной смеси и торможения реакции. За момент отбора пробы примите сливание половины раствора из пипетки в колбу для титрования.

*При титровании раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  прибавлять по каплям до образования бледно-жёлтой окраски раствора. Затем добавить несколько капель раствора крахмала и продолжать титровать раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до исчезновения синего окрашивания раствора. Светло-синяя окраска раствора, появляющаяся через некоторое время после титрования, не учитывается. Пипетку перед отбором пробы сполоснуть исследуемым раствором.*

5. Отбор проб проводите до достижения состояния равновесия, на что указывает одинаковое количество миллилитров  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , израсходованное на титрование нескольких последовательно взятых проб. При достижении равновесия измерьте температуру раствора.

**Обработка результатов**

1. Результаты измерений и расчётов занесите в таблицу 3.2, предварив её исходными данными.

Температура опыта ..... °C  
 Объём 0,03М раствора  $\text{FeCl}_3$  ..... мл  
 Объём 0,03М раствора  $\text{KI}$  ..... мл

Таблица 3.2

**Результаты эксперимента**

Результаты измерений		Результаты расчётов			
Время, мин	Объём $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Концентрация, моль/л			
		$\text{I}_2$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{I}^-$
0					
10					
...					

2. Концентрацию иода  $\text{C}_{\text{I}_2}$  рассчитайте на основе результатов титрования по формуле

$$C_{\text{I}_2} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2 \cdot V_{\text{пробы}}}$$

где  $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  — концентрация раствора тиосульфата натрия, моль/л (в данном опыте 0,01н);  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  — объём раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, мл;  $V_{\text{пробы}}$  — объём взятой для титрования пробы, мл (в данном опыте 10 мл).

3. Концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  равна удвоенной концентрации иода:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 2C_{\text{I}_2}$$

4. Концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  равна разности начальной концентрации  $\text{FeCl}_3$  и текущей концентрации  $\text{Fe}^{2+}$ , так как прирост концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  равен убыли концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ :

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{FeCl}_3} - C_{\text{Fe}^{2+}},$$

или

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{FeCl}_3} - 2C_{\text{I}_2}$$

Содержание  $\text{FeCl}_3$  вычислите из концентрации исходного раствора,  $C_{\text{FeCl}_3}^0$  (0,03М) и степени разбавления его при смешении растворов:

$$C_{\text{FeCl}_3} = C_{\text{FeCl}_3}^0 \cdot \left[ \frac{a}{a+b} \right],$$

где  $a$  и  $b$  — объёмы растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{KI}$  соответственно (в данном опыте  $a = b = 50$  мл).

5. Концентрацию ионов  $\Gamma$  рассчитайте аналогично по уравнениям

$$C_{\Gamma^-} = C_{\text{KI}} - 2C_{\text{I}_2}$$

$$C_{\text{KI}} = C_{\text{KI}}^0 \cdot \left[ \frac{b}{a+b} \right],$$

где  $C_{\text{KI}}^0$  — концентрация исходного раствора  $\text{KI}$ , моль/л (в данном опыте 0,03М).

6. На основе найденных вами равновесных концентраций реагентов и продуктов реакции рассчитайте константу равновесия  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{I}_2]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\Gamma]^2}$$

7. Используя уравнение

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_c,$$

рассчитайте изменение энергии Гиббса.

8. Проанализируйте полученные результаты и сделайте вывод по проделанной работе.

## § 16

## Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение

Проведём эксперимент. Положим бритвенное лезвие или швейную иглу, слегка смазанные жиром, на поверхность воды. Они не тонут. Но если погрузить их в глубину воды, то они пойдут ко дну. Значит, свойства поверхности жидкости отличаются от свойств остальной её части.

Чем это объясняется? Дело в том, что молекулы на поверхности и в глубине жидкости находятся в разных условиях (рис. 4.1).

Молекулы внутри жидкости взаимодействуют с соседними молекулами, окружающими её со всех сторон. Эти молекулы испытывают в среднем одинаковое по всем направлениям притяжение со стороны

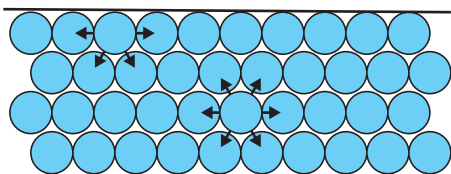


Рис. 4.1. Различия в поверхностном и внутренних слоях жидкости

окружающих молекул. Поэтому силы межмолекулярного взаимодействия здесь уравниваются.

Над поверхностью жидкости находится пар (газ), плотность которого намного меньше, и его взаимодействием с молекулами жидкости можно пренебречь. Молекулы, находящиеся на поверхности, взаимодействуют практически

только с теми молекулами, которые находятся внутри жидкости. В итоге возникает результирующая сила, которая стремится переместить молекулу с поверхности в глубь жидкости. На поверхности остаётся такое число молекул, при котором её площадь оказывается минимальной для данного объёма жидкости. Стремление к сокращению площади поверхности можно продемонстрировать на хорошо известных примерах. Вспомните детскую забаву — выдувание мыльных пузырей. Всегда, независимо от размера, мыльный пузырь стремится принять правильную сферическую форму. Выезжая на природу, приглядитесь к капелькам росы на листьях растений или паутине. Они имеют форму почти правильных шариков. Если две капли привести в соприкосновение, то они сольются в одну боль-

шую каплю, форма которой также будет близка к шаровой. Из геометрии известно, что шар имеет наименьшую площадь поверхности из всех тел равного объёма. Можно также рассчитать, что если два одинаковых шарика сливаются в один, то площадь его поверхности будет меньше суммы площадей поверхностей обоих шариков.

Очевидно, что для жидкости увеличение поверхности связано с переносом молекул из внутренних слоёв в поверхностный слой, что требует совершения работы против сил межмолекулярного притяжения. Поэтому молекулы на поверхности жидкости обладают большей энергией, чем те же молекулы внутри жидкости.

На поверхностях раздела твёрдых тел как с газом, так и с жидкостью, несомненно, такие же особенности поведения молекул, атомов или ионов, как и на поверхности раздела между жидкостью и паром, однако стремлению к сокращению поверхности в случае твёрдых тел препятствует высокая прочность кристаллической решётки.

Чем больше различия в напряжённости межмолекулярных сил, действующих в каждой из контактирующих фаз, тем больше избыточная потенциальная энергия, которой обладают частицы, находящиеся на поверхности. Эта энергия называется *поверхностной энергией* ( $E_{\text{пов}}$ ). Поверхностная энергия, отнесённая к единице площади поверхности, называется *поверхностным натяжением* ( $\sigma$ ), если речь идёт о границе жидкости или твёрдого тела с газом, или *межфазным натяжением* для границы двух конденсированных фаз:

$$\sigma = \frac{E_{\text{пов}}}{S} \quad (4.1)$$

Таким образом, поверхностное натяжение можно определить как работу, необходимую для образования поверхности единичной площади. В системе СИ единицей поверхностного натяжения является 1 Дж/м<sup>2</sup>.

Для жидкостей существует несколько достаточно простых методов измерения поверхностного натяжения. Можно воспользоваться свойством некоторых жидкостей, например мыльной воды, для создания тонких плёнок. Рассмотрим мыльную плёнку, образованную на проволочной рамке с подвижной переключной (рис. 4.2).

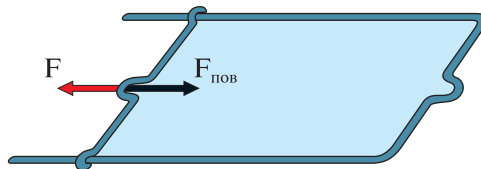


Рис. 4.2. Рамка для измерения поверхностного натяжения

На подвижную переключную действует сила  $F_{\text{пов}}$ , пропорцио-

нальная поверхностному натяжению жидкости  $\sigma$  и длине перекладины  $l$ .

$$F_{\text{пов}} = 2\sigma l \quad (4.2)$$

Эта сила стремится сократить площадь поверхности плёнки, передвинув подвижную перекладину в крайнее правое положение. Множитель 2 учитывает наличие у плёнки двух поверхностей — верхней и нижней.

Приложив внешнюю силу  $F$ , мы можем препятствовать сокращению площади поверхности. При равновесии  $F = F_{\text{пов}}$ . Следовательно,

$$\sigma = \frac{F}{2l} \quad (4.3)$$

Поверхностное натяжение можно также измерить, изучая капли жидкости из тонких трубок — капилляров. Очевидно, что, чем выше поверхностное натяжение жидкости, тем больше будет масса капли  $m$  в момент отрыва от капилляра:

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi r}, \quad (4.4)$$

где  $r$  — радиус капилляра;  $g$  — ускорение свободного падения. (Подробно этот метод рассмотрен в практической работе № 6.)

Определение поверхностного натяжения твёрдых тел — процесс более сложный и менее точный.

Поверхностное натяжение зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия. Чем прочнее межмолекулярные связи в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение на границе с газовой фазой.

Отсюда следует, что поверхностное натяжение меньше у неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные связи, и больше у полярных жидкостей. Оно ещё больше у веществ, имеющих межмолекулярные водородные связи, например у воды. В таблице 4.1 приведены значения поверхностного натяжения некоторых веществ на границе с воздухом. Видно, что из жидкостей наибольшим поверхностным натяжением при комнатной температуре обладает ртуть:  $473,5 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

Известно, что все системы стремятся достичь состояния с минимальной потенциальной энергией. Для систем, имеющих поверхность раздела фаз, устойчивое равновесие наступает при минимуме поверхностной энергии. Так как поверхностная энергия равна произведению поверхностного натяжения на площадь поверхности:

$$E_{\text{пов}} = \sigma S, \quad (4.5)$$

Таблица 4.1

**Поверхностное натяжение некоторых веществ  
на границе с воздухом**

Вещество	T, К	$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	Вещество	T, К	$\sigma \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>
Гелий (ж.)	3	0,22	Кварц. стекло (тв.)	298	740
Азот (ж.)	80	8,27	MgO (тв.)	298	1000
Аммиак (ж.)	283	24,25	Алюминий (тв.)	298	1909
Гексан (ж.)	298	17,9	Железо (тв.)	298	3959
Этанол (ж.)	298	22,1	Вольфрам (тв.)	298	6814
Четырёххлористый углерод (ж.)	298	25,02	Алмаз (тв.)	298	11 400
Бензол (ж.)	298	28,2	Свинец (ж.)	623	442
Сероуглерод (ж.)	298	31,5	Серебро (ж.)	1023	1140
Муравьиная кислота (ж.)	298	36,6	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ж.)	1173	80
Анилин (ж.)	298	43,2	NaCl (ж.)	1074	114
H <sub>2</sub> O (ж.)	298	71,95	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж.)	1157	196
H <sub>2</sub> O (тв.—лёд)	270	120,0	Медь (тв.)	1373	1430
Ртуть (ж.)	298	473,5	Медь (ж.)	1393	1270
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (тв.)	2123	905
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ж.)	2353	700

то она может уменьшаться как за счёт сокращения поверхности ( $S$ ), так и за счёт уменьшения поверхностного натяжения ( $\sigma$ ).

Поверхность может самопроизвольно уменьшаться при изменении формы тела, что характерно для жидкостей (вспомните вышеописанные примеры с росой или мыльными пузырями).

Стремление поверхности уменьшить свою энергию обуславливает и стремление к снижению поверхностного натяжения. Твёрдые тела, как правило, уменьшают свою поверхностную энергию благодаря адсорбции (поглощению) других веществ. Таким образом, структура поверхностного слоя формируется в результате самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии.



**Контрольные вопросы и упражнения**

1. Почему молекулы поверхностного слоя обладают большей потенциальной энергией, чем молекулы внутри тела?
2. Дайте определение поверхностного натяжения.
3. Как связано поверхностное натяжение с избыточной потенциальной энергией молекул на поверхности?
4. Из всех жидкостей при комнатной температуре наибольшим поверхностным натяжением обладает ртуть. В чём причина этого явления? (Подсказка. Вспомните, какая связь между атомами ртути.)

- Капельки жидкости, находящиеся в газовой среде, принимают форму шара. Какую форму должны иметь пузырьки газа внутри жидкости?
- Две капли воды одинакового радиуса при соприкосновении сливаются в одну. Как изменится площадь поверхности образовавшейся капли по сравнению с первоначальной площадью поверхности обеих капель? Почему происходит слияние капель?
- Какова масса капли воды, вытекающей из пипетки в момент отрыва, если диаметр отверстия пипетки равен 1,2 мм? При решении примите, что диаметр шейки капли равен диаметру отверстия пипетки.
- Для определения поверхностного натяжения воды была использована пипетка с диаметром выходного отверстия 1,9 мм. Масса 56 капель оказалась равной 2,49 г. Найдите поверхностное натяжение воды.
- Из капельницы накапали равные массы сначала холодной, затем горячей воды. Как и во сколько раз изменилось поверхностное натяжение воды, если в первом случае образовалось 40, а во втором — 48 капель? Плотность воды в обоих случаях примите одинаковой.

### Домашний эксперимент

На одном конце соломинки выдуйте мыльный пузырь и поднесите другой её конец к пламени горячей свечи. Почему пламя свечи отклоняется в сторону?

### ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- Поверхностная энергия** — это избыточная потенциальная энергия частиц, находящихся в поверхностном слое, по сравнению с потенциальной энергией частиц в объёме тела.
- Поверхностное натяжение** — это работа, необходимая для образования поверхности площадью  $1 \text{ м}^2$ .
- Поверхностное натяжение зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия. Чем прочнее межмолекулярные связи в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение на границе с газовой фазой.
- Поверхностная энергия стремится к минимуму. Она может уменьшаться как за счёт сокращения поверхности ( $S$ ), так и за счёт уменьшения поверхностного натяжения ( $\sigma$ ).

## Практическая работа № 6. Измерение поверхностного натяжения жидкостей

**Цель работы:** измерение поверхностного натяжения жидкостей методом отрыва капли.

**Сущность работы.** В данной работе поверхностное натяжение растворов определяется методом отрыва капли. В основе метода

лежит положение, согласно которому масса капли, отрывающейся под действием силы тяжести от кончика вертикальной трубки, пропорциональна поверхностному натяжению жидкости на границе с воздухом. При этом масса капли  $m$  уравнивается силой поверхностного натяжения, действующей вдоль окружности капли и равной  $2\pi r\sigma$ . В момент отрыва капли

$$m = \frac{2\pi r\sigma}{g},$$

где  $r$  — радиус капиллярной трубки;  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости;  $g$  — ускорение свободного падения ( $9,8 \text{ м/с}^2$ ).

Из-за трудностей, возникающих в процессе точного измерения радиуса капилляра, обычно для измерения  $\sigma$  исследуемой жидкости данным методом сначала из капилляра про-капывают стандартную жидкость с хорошо известным поверхностным натяжением  $\sigma_0$ . Тогда

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{m}{m_0}, \text{ откуда } \sigma = \sigma_0 \frac{m}{m_0}$$

Массу капли можно измерить, либо взвешивая определённое число капель, либо измеряя число капель  $n$ , вытекающих из данного объёма жидкости, и измеряя (или используя справочные значения) плотность  $\rho$  анализируемой жидкости.

**Приборы и реактивы:** прибор для измерения поверхностного натяжения; дистиллированная вода; исследуемые жидкости (этиловый спирт, диэтиловый эфир, ацетон, уксусная кислота, глицерин и т. д.); стаканы на 100 мл; резиновая груша.

#### Порядок выполнения

В качестве прибора для измерения поверхностного натяжения можно использовать пипетку ёмкостью 2—5 мл, закреплённую вертикально в штативе (рис. 4.3).

На верхний конец пипетки надевают резиновую трубку с винтовым зажимом для регулирования скорости капанья. Перед началом работы пипетку тщательно промывают хромовой смесью, затем дистилли-

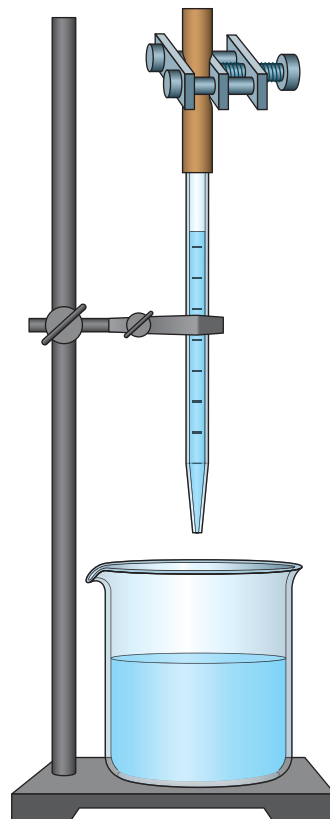


Рис. 4.3. Прибор для измерения поверхностного натяжения жидкостей

рованной водой. В качестве стандартной жидкости используют дистиллированную воду ( $\sigma_0 = 71,95 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>).

1. Налейте в стакан около 50 мл дистиллированной воды. Наберите её в прибор для измерения поверхностного натяжения грушей, прикрепляя её к трубке, надетой на верхний конец пипетки.

**Внимание!** При засасывании жидкости нижний конец пипетки должен быть постоянно погружён в набираемую жидкость. Уровень набранной в пипетку жидкости должен быть выше верхней метки. После заполнения пипетки жидкостью зажим полностью закрутите. Затем, постепенно освобождая зажим, добейтесь определённой скорости капанья (1 капля за 1—2 с).

2. При прохождении жидкостью уровня верхней метки начните отсчёт капель. При достижении нижней метки (любое произвольно выбранное деление в нижней части пипетки) отсчёт числа капель закончите. Полученное значение занесите в рабочий журнал. Для исключения случайных ошибок измерение повторите три раза. При этом результаты параллельных измерений не должны существенно различаться (не более 2 капель).

3. После измерений поверхностного натяжения стандартной жидкости (дистиллированной воды) прибор несколько раз промывается исследуемой жидкостью. Для этого наберите её в пипетку и слейте в отдельный стакан.

4. Проведите измерение поверхностного натяжения исследуемой жидкости, повторив его три раза. Полученные результаты занесите в рабочий журнал.

5. Повторите пункты 3—4 со всеми предложенными для исследования жидкостями.

### Обработка результатов

1. Названия и формулы анализируемых жидкостей и результаты измерений занесите в таблицу 4.2.

2. По результатам измерений рассчитайте следующие величины:

а) среднее арифметическое числа капель параллельных измерений  $n$ ;

б) поверхностное натяжение исследуемой жидкости  $\sigma$  (мДж/м<sup>2</sup>):

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}$$

Плотности исследуемых жидкостей при температуре эксперимента возьмите из справочника. Результаты расчётов запишите в таблицу 4.2.

Таблица 4.2

Определение поверхностного натяжения жидкостей методом отрыва капли

Анализируемые жидкости	Результаты				
	измерений			расчётов	
	Число капель			Среднее число капель $l$	Поверхностное натяжение $\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>
	№ 1	№ 2	№ 3		
Вода (H <sub>2</sub> O)					71,95
...					

3. Сравните полученные величины поверхностного натяжения исследованных жидкостей с их справочными значениями. Рассчитайте абсолютную  $\eta_{абс}$  (мДж/м<sup>2</sup>) и относительную  $\eta_{отн}$  (%) погрешности определения:

$$\eta_{абс} = |\sigma_{эксп} - \sigma_{справ}|$$

$$\eta_{отн} = \frac{\eta_{абс}}{|\sigma_{справ}|} \cdot 100\%$$

4. Сделайте выводы по результатам проделанной работы.

§ 17

Смачивание и несмачивание. Растекание

В контакте с газом или паром любая жидкость приобретает шарообразную форму за счёт действия силы поверхностного натяжения. Иначе обстоит дело, если каплю жидкости нанести на поверхность твёрдого тела. В зависимости от их природы жидкость либо растекается по поверхности твёрдого тела, образуя тонкую плёнку, либо остаётся в виде капли (линзы).

Расплавленная капелька олова, помещённая на деревянную подставку, принимает форму шара. Но если провести паяльником с каплей олова по чистой меди, то олово растечётся по медному листу.

Как это можно объяснить? Рассмотрим каплю жидкости на поверхности твёрдой пластины (рис. 4.4).

Периметр капли на поверхности твёрдого тела является границей соприкосновения трёх фаз: жидкости (ж.), твёрдого тела (тв.) и

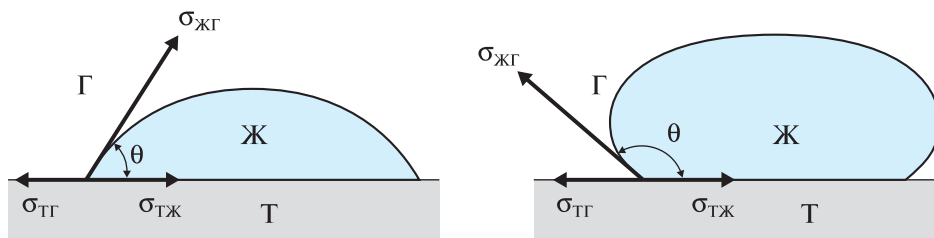


Рис. 4.4. Капли жидкости на поверхности твёрдого тела

газа (г.). Поэтому в процессе установления равновесия на единичный отрезок этой границы будут действовать три силы:

- поверхностное натяжение жидкости на границе с газом  $\sigma_{ж-г}$ , стремящееся сократить площадь поверхности капли. Эта сила направлена по касательной к поверхности капли и образует с поверхностью твёрдого тела угол  $\theta$ , называемый *краевым углом* или *углом смачивания*. Он может изменяться от 0 до 180°;
- поверхностное натяжение твёрдого тела на границе с газом  $\sigma_{тв-г}$ , стремящееся сократить площадь поверхности соприкосновения твёрдого тела и газа. Эта сила стремится растянуть каплю по поверхности твёрдого тела;
- межфазное натяжение твёрдого тела на границе с жидкостью  $\sigma_{тв-ж}$ , стремящееся сократить площадь соприкосновения твёрдого тела и жидкости. Эта сила стремится придать капле шарообразную форму.

Будет ли жидкость растекаться по поверхности твёрдого тела или, наоборот, соберётся в каплю, зависит от соотношения величин  $\sigma_{ж-г}$ ,  $\sigma_{тв-г}$  и  $\sigma_{тв-ж}$ . Очевидно, что при равновесии равнодействующая всех сил равна нулю, т. е.

$$\sigma_{тв-г} - \sigma_{тв-ж} - \sigma_{ж-г} \cdot \cos \theta = 0$$

или

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тв-г} - \sigma_{тв-ж}}{\sigma_{ж-г}} \quad (4.6).$$

Уравнение (4.6) называется *уравнением Юнга*. Краевой угол  $\theta$  характеризует смачивающую способность жидкости по отношению к твёрдой поверхности. Чем меньше краевой угол и соответственно больше  $\cos \theta$ , тем лучше жидкость смачивает поверхность твёрдого тела.

- При остром угле  $\theta < 90^\circ$ , т. е. при  $\cos \theta > 0$ , поверхность считается хорошо смачиваемой данной жидкостью. Как следует из уравнения Юнга, это будет иметь место, если  $\sigma_{тв-ж} < \sigma_{тв-г}$ . Например,

смачиваемость водой некоторых твёрдых тел характеризуется следующими краевыми углами: кварц —  $0^\circ$ , малахит —  $17^\circ$ , графит —  $69^\circ$ . Как видно, лучше всего из вышеперечисленного водой смачивается кварц.

- При тупом угле  $\theta > 90^\circ$ , т. е. при  $\cos \theta < 0$ , по отношению к данной жидкости поверхность смачивается плохо. Как следует из уравнения Юнга, условием плохого смачивания будет неравенство  $\sigma_{\text{ТВ-Г}} < \sigma_{\text{ТВ-Ж}}$ . Например, краевой угол капли воды на поверхности парафина составляет  $106^\circ$ . Из известных материалов хуже всего смачивается водой тефлон, имеющий угол смачивания  $108^\circ$ . Полного несмачивания, т. е. такого положения, когда краевой угол равен  $180^\circ$ , практически не наблюдается, поскольку при соприкосновении любой жидкости с любым твёрдым телом поверхностная энергия всегда уменьшается.

Иногда равновесный краевой угол не устанавливается, например, ртуть на поверхности свинца, очищенной от оксидной плёнки, образует тонкую плёнку. В этом случае говорят о полном смачивании или растекании. Это будет иметь место, если  $\sigma_{\text{ТВ-Г}} - \sigma_{\text{ТВ-Ж}} > \sigma_{\text{Ж-Г}}$ . Силы, стремящиеся собрать жидкость в каплю, не могут противостоять силе, растягивающей жидкость по поверхности твёрдого тела ( $\sigma_{\text{ТВ-Г}}$ ), замена поверхности твёрдое тело—газ двумя поверхностями: твёрдое тело—жидкость и жидкость—газ — оказывается энергетически выгодной.

Уравнение Юнга позволяет сделать ещё один вывод: лучше смачивает та жидкость, которая имеет меньшее поверхностное натяжение ( $\sigma_{\text{Ж-Г}}$ ). Органические жидкости имеют низкое поверхностное натяжение (см. табл. 4.1) и поэтому смачивают большинство поверхностей разной природы. Так, углеводороды ( $\sigma = (17 - 28) \times 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>) смачивают почти все известные твёрдые тела. Вода ( $\sigma = 71,95 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>) смачивает только полярные вещества, а ртуть ( $\sigma = 473,5 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>) плохо смачивает или не смачивает большинство тел.

При нанесении на поверхность твёрдого тела двух жидкостей, не растворимых друг в друге, между ними образуется краевой угол, характеризующий относительные способности этих жидкостей смачивать данное тело, т. е. избирательность смачивания. Для сравнительной оценки смачиваемости поверхностей различными жидкостями обычно сопоставление проводят в сравнении с водой. При этом краевой угол всегда измеряется в сторону воды.

Если между нанесёнными на поверхность водой и неполярным углеводородом краевой угол меньше  $90^\circ$ , то поверхность называют

*гидрофильной* (водолюбивой). Если же краевой угол больше  $90^\circ$ , то поверхность будет *гидрофобной* (не любящей воды). Гидрофильную поверхность имеют, например, оксиды и гидроксиды металлов, силикаты, сульфаты, карбонаты. Гидрофобной поверхностью обладают органические соединения с большим содержанием углеродородных групп, сульфиды металлов, графит, сера.

Явления смачивания, несмачивания и растекания наблюдаются не только на поверхности твёрдых тел. То же самое происходит при нанесении капли одной жидкости на поверхность другой.

Поэтому все рассмотренные выше условия смачивания, несмачивания и растекания справедливы также для жидкости, находящейся на поверхности другой жидкости. Однако молекулярная подвижность жидкости, выполняющей роль основы, вносит некоторое своеобразие в процесс растекания. Растекание жидкости с меньшим  $\sigma$  по жидкости с большим  $\sigma$  — проявление эффекта Марангони. Под этим эффектом понимают движение (течение) в поверхностных слоях из области малых в сторону больших  $\sigma$  вследствие самопроизвольного уменьшения поверхностной энергии.

Эффект Марангони можно наблюдать на следующем примере. Если в центр тонкого слоя (плёнки) воды, находящейся на поверхности стола, нанести каплю спирта, то жидкость немедленно устремится от места нанесения спирта во все стороны, оставляя поверхность стола почти сухой, — произойдёт разрыв плёнки воды.

Плёнки на жидких поверхностях использовали ещё около 4000 лет назад в Вавилоне, Ассирии, Египте, Финикии. Связано это было главным образом со способностью масла гасить морские волны. Первые количественные исследования были проведены в XVIII в. Франклином. Он нашёл, что одной чайной ложки масла достаточно, чтобы успокоить пруд площадью 0,2 гектара.

В настоящее время нанесение плёнки на поверхность воды используют для предотвращения высыхания озёр. В США озеро Онтарио покрыто сплошной плёнкой гексадеканола, Гэг Лэйк — додеканола. Первые опыты такого рода проведены в 1955 г. в Австралии. Из-за сплошной плёнки скорость испарения воды уменьшается на 60—90 %, что даёт значительный эффект — экономию более 500 т воды в секунду для запада США.

Важно, чтобы используемая для образования плёнки жидкость обладала высокой скоростью растекания. Плёнка должна не только быстро формироваться при нанесении на поверхность, но и противостоять действию ветра и быстро восстанавливаться при повреждении.

ях, вызываемых волнами и лодками. Требуется также, чтобы плёнка обладала достаточной биологической стойкостью, не нарушала биологических условий в водохранилищах, в частности не мешала поглощению водой кислорода.



### Связь с жизнью

Явление смачивания и несмачивания широко применяется в промышленности, сельском хозяйстве, быту:

- в текстильной технологии смачивание является условием качественного крашения, отбеливания, стирки и т. д.;
- смачивание важно для успешного применения химических средств защиты растений и животных, так как листья растений и шерстяной покров животных гидрофобны;
- смачивание соответствующими жидкостями металлов обеспечивает их механическую обработку (резание, сверление, шлифовку, полировку);
- бурение скважин в горных породах облегчается, если применять специальные бурильные растворы, содержащие смачиватели;
- при лужении, пайке, сварке металлов, а также склеивании твёрдых тел необходимо хорошее смачивание поверхности;
- на явлениях избирательного смачивания основана флотация — важнейший метод обогащения руд.



### Демонстрационные опыты

#### 1. Изменение прочности материалов в присутствии смачивателей

В лапки штатива зажать две одинаковые полоски фильтровальной бумаги шириной около 1 см с прикреплёнными снизу гирьками. С помощью трубки смочить одну из полосок водой. Сделать вывод о влиянии смачивания на прочность материала и возможности практического использования этого явления.

#### 2. Иллюстрация процесса флотации

В два химических стакана насыпать примерно по 1 г речного песка (песчинки имеют гидрофильную поверхность и хорошо смачиваются водой) и налить воду: в один — воду без газа, в другой — газированную. В оба стакана опустить ягоды (крыжовник, виноград и т. п.) или мелкие кусочки шоколада. (Свежие ягоды покрыты тонким слоем природного воска, поэтому не смачиваются водой. Шоколад содержит в своём составе масло какао, поэтому тоже

не смачивается водой.) Наблюдать поведение ягод и песка в обоих случаях. Сделать вывод о возможности разделения гидрофильных и гидрофобных материалов методом флотации.



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Приведите примеры, иллюстрирующие явления смачивания, несмачивания и растекания, которые вы наблюдали дома, на природе, в школе.
2. Как смачивающая способность жидкостей связана с их поверхностным натяжением?
3. Какие поверхности называются гидрофильными, гидрофобными? Приведите примеры.
4. Как объяснить происхождение поговорки «как с гуся вода»?
5. Почему маленькие капли росы на листьях некоторых растений имеют форму шариков, тогда как листья других растений роса покрывает тонким слоем?
6. Недопустимо, чтобы бензин или дизельное топливо содержали воду, так как это приводит к перебоям в работе двигателя, а зимой, кроме того, к забиванию топливопроводов. Предложите по возможности простой и доступный метод отделения воды, основанный на явлении смачивания и несмачивания.

#### Домашний эксперимент

Налейте в тарелку воды и положите на неё четыре спички так, чтобы они составили квадрат. Капните внутрь квадрата мыльной водой. Объясните наблюдаемое явление.

### ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Угол смачивания  $\theta$**  (краевой угол) — угол, образуемый касательной, проведённой из точки соприкосновения жидкой, твёрдой и газообразной фаз к поверхности жидкости, и поверхностью твёрдого тела, измеренный в сторону жидкости.
- **Уравнение Юнга:**

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{ТВ-Г}} - \sigma_{\text{ТВ-Ж}}}{\sigma_{\text{Ж-Г}}}$$

$\sigma_{\text{ТВ-Ж}} < \sigma_{\text{ТВ-Г}}$  — условие смачивания;  $\sigma_{\text{ТВ-Г}} < \sigma_{\text{ТВ-Ж}}$  — условие несмачивания;  $\sigma_{\text{ТВ-Г}} - \sigma_{\text{ТВ-Ж}} > \sigma_{\text{Ж-Г}}$  — условие растекания жидкости по поверхности твёрдого тела.

## § 18 Когезия и адгезия

Рассмотрим границу двух конденсированных фаз, например жидкости и твёрдого тела. Внутри жидкости за счёт межмолекулярных сил молекулы притягиваются друг к другу. Внутри твёрдого тела также наблюдается притяжение молекул и атомов друг к другу.

*Притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы называют когезией (слипанием).*

Когезия определяет существование веществ в конденсированном (жидком или твёрдом) состоянии и обусловлена межмолекулярными или межатомными взаимодействиями различной природы. Это могут быть химические связи (ковалентные, ионные, металлические) либо силы межмолекулярного взаимодействия (водородные, ван-дер-ваальсовы).

Кроме этого, на границе раздела фаз существуют взаимодействия молекул жидкости с молекулами твёрдого тела.

*Межфазное взаимодействие или взаимодействие между приведёнными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы называют адгезией (прилипанием).*

Адгезионная связь также обусловлена либо силами химической связи, либо ван-дер-ваальсовыми силами.

Количественно когезию и адгезию характеризуют работой когезии и работой адгезии.

**Работа когезии ( $W_k$ )** — это работа, необходимая для разрыва однородной фазы, отнесённая к единице площади разрыва.

Проведём мысленно эксперимент по разрыву столба жидкости (рис. 4.5).

При таком разрыве мы совершили работу и образовали две новые поверхности жидкость—газ. Тогда

$$W_k = 2\sigma_{ж-г} \quad (4.7)$$

В случае разрыва столба твёрдого тела

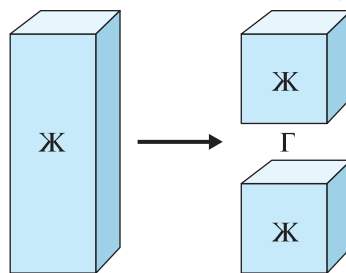
$$W_k = 2\sigma_{тв-г}.$$


Рис. 4.5. Иллюстрация работы когезии

**Работа адгезии ( $W_a$ )** определяется как работа разрыва межфазного поверхностного слоя, отнесённая к единице площади (рис. 4.6).

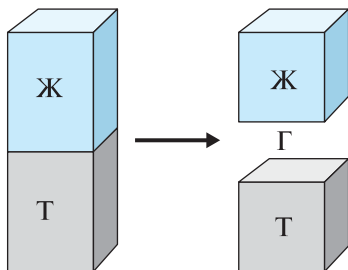


Рис. 4.6. Иллюстрация работы адгезии

Затрачивается она на образование двух новых поверхностей: ж—г и тв—г и выигрывается за счёт исчезновения исходной межфазной границы тв—ж. Как видно из рисунка 4.6,

$$W_a = \sigma_{ж-г} + \sigma_{тв-г} - \sigma_{тв-ж} \quad (4.8)$$

Уравнение (4.8) называется уравнением Дюпре. Это уравнение самостоятельно почти не используется для расчёта  $W_a$  из-за трудности определения поверхностного натяжения твёрдых тел на границе с жидкостью ( $\sigma_{тв-ж}$ ) и газом ( $\sigma_{тв-г}$ ). Удобную

для расчёта этой величины форму имеет соотношение, получаемое в результате сочетания уравнения Дюпре с уравнением Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тв-г} - \sigma_{тв-ж}}{\sigma_{ж-г}}$$

Если разность  $\sigma_{тв-г} - \sigma_{тв-ж}$  в уравнении Дюпре заменить её выражением из уравнения Юнга, то в результате мы получим уравнение Дюпре—Юнга:

$$W_a = \sigma_{ж-г}(1 + \cos\theta) \quad (4.9)$$

Используя это уравнение, можно вычислить  $W_a$  по экспериментально измеренным значениям  $\sigma_{ж-г}$  и  $\theta$ .

Явление адгезии широко распространено как в природе, так и в различных отраслях промышленности. Склеивание материалов, нанесение лакокрасочных и неорганических покрытий, получение различных материалов на основе связующих и наполнителей (бетон, резина, стекло- и углепластики и т. д.), сварка и пайка металлов, крашение — все эти процессы связаны с адгезией, которая в значительной степени определяет качество материалов и изделий.

И при дегустации всё начинается с адгезии: одна из соприкасающихся фаз — наш язык, а другая, скажем, фруктовый сок. Не будь адгезии, разговор о достоинствах того или иного сока был бы беспредметен.

А искусство? Живопись без адгезии была бы совершенно невозможна: именно адгезионные силы удерживают краски на холсте.

Без адгезии нет кино: полимерная основа киноплёнки с эмульсионным слоем соединена теми же силами.

Из перечисленных выше процессов, где адгезия играет определяющую роль, видно, что наибольший практический интерес представляет адгезия на границе жидкой и твёрдой фаз. Связано это с тем, что максимально возможная адгезия может быть достигнута только между жидкостью и твёрдым телом, так как в этом случае обеспечивается полный контакт между поверхностями. Вспомните: лаки, краски, клеи, припой находятся в жидком состоянии при нанесении на твёрдую поверхность. Жидкость полностью повторяет неровности твёрдого тела, в итоге адгезионная связь образуется по всей площади. Эта связь сохраняется и после затвердевания жидкости.

Кроме того, из уравнения (4.9) видно, что наибольшая работа адгезии, а следовательно, и максимальная прочность связи получаются при малых  $\theta$ , т. е. тогда, когда жидкость хорошо смачивает поверхность твёрдого тела. Для хорошего смачивания необходима тщательная очистка поверхности твёрдого тела от различных загрязнений, особенно жиров. Поэтому обязательной операцией при склеивании или нанесении краски является обезжиривание поверхности.

Максимальная адгезия твёрдых тел практически недостижима из-за неровности их поверхностей, соприкосновение которых происходит в отдельных точках. Площадь этих точек соприкосновения составляет не более 1 % площади поверхности.

В жизни встречается множество ситуаций, когда адгезия полезна. И почти столько же — когда вредна. Опытная хозяйка обваливает рыбу в муке, а мясо в панировочных сухарях не столько для вкуса, сколько для того, чтобы не подгорело. И масло на сковороду мы кладём с той же целью. И все эти действия — против сил адгезии. Подсчитано, что от 1 до 5 % пищевых продуктов теряется из-за адгезии сырья и полуфабрикатов к производственному оборудованию и оснастке. Использование антиадгезивов может снизить эти потери, повысить производительность труда. В быту широкое распространение получили сковороды с антипригарным покрытием. На них можно жарить даже без масла — пища не пригорит. В качестве такого покрытия используется тефлон. Аналогичное покрытие наносят на подошву утюга. К такому утюгу ткани не липнут.

Антиадгезивы нужны не только при приготовлении пищи. В адгезию упираются проблемы экономной тары. Вряд ли кто-нибудь подсчитал, сколько тонн различных препаратов бытовой химии уходит на свалку вместе с упаковкой, сколько краски остаётся на

дне и стенках банок, бочек, тюбиков, сколько мазута — в цистернах. Использование антиадгезивов могло бы значительно снизить эти потери.

Механизм образования адгезионной связи очень сложен и многообразен. Можно выделить следующие составляющие:

1. *Механическая адгезия* осуществляется путём затекания в поры и трещины поверхности твёрдого тела жидкого адгезива (клеящего вещества, связующего), который затем затвердевает, обеспечивая механическое зацепление с твёрдым телом.

2. *Молекулярная адгезия* протекает благодаря межмолекулярным ван-дер-ваальсовым силам и водородным связям. Для такой адгезии применимо правило сходства веществ по полярности: чем ближе по полярности адгезив и твёрдое тело, тем более прочен контакт между ними.

3. *Электрическая адгезия* возникает при контакте разных по полярности фаз: происходит перераспределение зарядов и возникает некое подобие конденсатора, одной обкладкой которого является поверхность твёрдого тела, другой — прилегающая к ней поверхность адгезива. Разностью потенциалов и обусловлена прочность адгезионного контакта.

4. *Диффузионная адгезия* предусматривает взаимное проникновение молекул и атомов в поверхностные слои взаимодействующих фаз. Процесс диффузии приводит как бы к разрыванию границы раздела фаз, взаимному растворению в местах контакта.

В конкретных условиях один из механизмов может преобладать, чаще же адгезия является смешанной.



### Связь с жизнью

#### Клеи

Качество клея определяется в первую очередь двумя факторами — *адгезией* клея к поверхности склеиваемых материалов (т. е. сцепление клея с поверхностью) и прочностью самого клея между склеиваемыми поверхностями (т. е. *когезией* в самом материале клея).

Адгезия зависит от соотношения химических свойств клея и поверхностного слоя склеиваемых деталей, от состояния поверхности (степени шероховатости и пр.), степени её очистки (от случайных загрязнений, жиров) и т. д. Необходимым условием для любого склеивания является смачиваемость поверхности клеем. Если между клеем и поверхностью материала образуются химические связи, то это приводит к наиболее прочному склеиванию.

Прочность склеивания определяется по усилию разрушения клевого соединения. Характер такого разрушения может быть когезионный, адгезионный или смешанный (рис. 4.7).

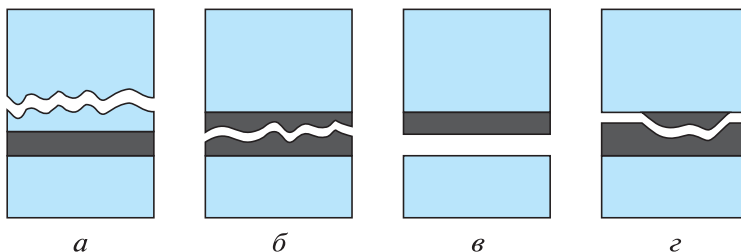


Рис. 4.7. Характер разрушения клевого соединения:  
 а и б — когезионный; в — адгезионный; г — смешанный,  
 адгезионно-когезионный

В идеале при правильном выборе клея, тщательной подготовке склеиваемых поверхностей и соблюдении режима склеивания разрушение клевого шва должно идти по материалу склеиваемых деталей, а не по материалу шва (рис. 4.7, а).

При современном широком ассортименте клеев практически в любом случае можно выбрать клей с заранее заданными свойствами, нужными для решения конкретной задачи.

Практически единственный серьёзный недостаток склеивания — неразборность клевого соединения. Однако в недалёком будущем и он будет преодолен. Уже сейчас существуют многократно используемые «застёжки» на основе липких лент с невысыхающим клейким слоем; разработаны так называемые электрореологические составы. Упрощённо механизм их действия можно описать следующим образом: пока через клеевой шов течёт электрический ток, клей держит. При выключении тока соединение расклеивается.

### Краски

Что делал наш далёкий предок, пожелавший украсить (подкрасить) своё лицо, тело или жилище? Измельчал попавшиеся под руку природные цветные минералы, мел, глину, уголь, смешивал всё это с молоком, яйцами, клеем или просто водой, а затем перетирал в ступе. Некоторые из таких составов используются и в настоящее время. Потолки белят мелом, разведённым в воде. Такая побелка пачкает, что говорит о плохом сцеплении частиц мела между собой и с основой — потолком.

Во многих видах живописи использовали краски, которые растерлись на воде. Кроме этого, западноевропейские художники

Средневековья и Возрождения, византийские и русские иконописцы пользовались также другой распространённой техникой живописи — *темперой*. Для приготовления темперных красок пигменты растирали на различных эмульсиях. Классической считается яичная темпера. Готовые темперные краски можно развести водой. Но после высыхания способность растворяться в воде утрачивается. Темперой пользуются и современные художники, в частности миниатюристы старинного художественного центра России — села Палех в Ивановской области.

Но вот кто-то додумался использовать для красок высыхающие растительные масла. Это была замечательная идея. Масла легко образуют плёнки, содержат вещества — лецитин, жирные кислоты, помогающие перетиру (измельчению пигментов). Кроме того, масла смачивают и частицы пигмента, и подложку, увеличивают силы сцепления, обеспечивая фиксацию пигмента на поверхности. Недостатком красок, приготовленных на растительном масле, является время высыхания. Они могут сохнуть недели и даже месяцы. Это очень неудобно в практическом отношении.

Один из путей увеличения скорости высыхания покрытий такого типа — использование масла, уже в какой-то степени сшитого межмолекулярными связями. В технике этот процесс называют уплотнением масла. Инициировать уплотнение масла можно, прибегнув к такому стандартному приёму, как нагревание, ведь с увеличением температуры скорость большинства химических реакций возрастает. Продукты термообработки («варки») масел называются олифами. Использование олиф позволило значительно сократить время высыхания красок. По современным требованиям нормативной документации время высыхания масляных красок не должно превышать 24 ч.

Масляные краски долго служили человеку, но пришли новые времена и с ними новые требования. Оказалось, краски эти неудобны для работы современного конвейера: они всё-таки слишком долго сохнут. К тому же большинство масел — ценные пищевые продукты, источник незаменимых для человека непредельных жирных кислот. Впрочем, их удалось заменить продуктами переработки нефти. Несмотря на это, масляная эра в производстве лаков и красок практически закончилась. Среди широкого ассортимента лакокрасочных материалов, представленных в торговле, масляные краски, приготовленные на натуральной или синтетической олифе, занимают очень незначительное место. Их можно узнать по обозначению — МА, например МА-021.

Что же представляют собой современные лакокрасочные материалы (ЛКМ)? Это сложные композиции, которые обязательно содержат:

- *плёнкообразующие* — вещества полимерной природы, способные образовывать на окрашиваемой поверхности стойкое покрытие;
- *пигменты* (цвет плёнки) и, возможно, наполнители — компоненты, обеспечивающие укрывистость — способность маскировать внешний вид окрашиваемой поверхности.

Кроме этого, ЛКМ могут содержать:

- *пластификаторы* — вещества, делающие плёнку пластичной (внутренняя смазка);
- *сиккативы* (от лат. *siccativus* — высушивающий) — соли органических кислот и некоторых переходных металлов, обеспечивающие ускорение процессов сушки покрытия — реакций полимеризации или поликонденсации плёнкообразующего вещества;
- *растворители* — жидкости органической природы, регулирующие вязкость композиции;
- разнообразные *специальные добавки* — антиоксиданты, матирующие или структурирующие агенты, ингибиторы атмосферной коррозии и т. д.

В основу классификации ЛКМ положен тип плёнкообразователя, например: МА — масляные, ПФ — пентафталевые, НЦ — нитроцеллюлозные, ГФ — глифталевые и т. д. В настоящее время используют более двадцати типов плёнкообразующих веществ.

ЛКМ на основе современных плёнкообразователей и эстетичны, и довольно стойки к агрессивным внешним воздействиям. Но многие из них имеют очень высокую вязкость, поэтому обязательной стадией в технологии их производства является разбавление, при котором используют органические растворители с высоким содержанием ароматических углеводородов. Именно органические растворители обуславливают характерный запах краски.

Когда краски высыхают, растворители испаряются. Понятно, почему мы так плохо чувствуем себя в свежеекрашенных помещениях, а маляры страдают профессиональными заболеваниями. Каждый год в атмосферу нашей планеты уходит 8—9 млн т дорогих, пожароопасных и токсичных веществ.

Эту проблему пытаются решить разными путями.

- Разрабатываются порошковые краски. Они не содержат растворителя, но их надо наносить на горячие поверхности. Техника процесса достаточно сложна. Поэтому эти краски пока не получили широкого распространения.

- Современное оборудование позволяет распылять ЛКМ с повышенной вязкостью, т. е. с низким содержанием растворителя.
- Синтезируют плёнообразующие с пониженной вязкостью. ЛКМ на их основе можно использовать без растворителей.
- Разработаны и совершенствуются водоэмульсионные краски, растворителем для которых служит вода.
- Существуют технологии нанесения ЛКМ, в которых растворителем служит углекислый газ. Под давлением выше  $74 \text{ кг/см}^2$  и при температуре более  $30^\circ \text{C}$  углекислота переходит в жидкость с очень низкой вязкостью, что позволяет использовать её как пожаробезопасный и к тому же дешёвый растворитель.



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Сформулируйте определение когезии и адгезии. Можно ли применить эти понятия для газов?
2. Исходя из уравнения Дюпре—Юнга, сформулируйте условия смачивания и несмачивания через соотношение работ адгезии ( $W_a$ ) и когезии ( $W_k$ ).
3. Приведите примеры из вашего опыта, в которых плохая (хорошая) адгезия сыграла с вами злую шутку (помогла в жизни).
4. Какие клеи вам приходилось использовать? Исходя из их состава и природы склеиваемых материалов, предположите, какие механизмы адгезии играли определяющую роль.
5. Хуже всего водой смачивается тефлон ( $\theta = 108^\circ$ ). Рассчитайте работу адгезии, если  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ . Во сколько раз она отличается от работы адгезии для малахита ( $\theta = 17^\circ$ )?

### ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Когезия** (слипание) — притяжение атомов и молекул внутри отдельной фазы.
- **Работа когезии** — работа, необходимая для разрыва однородной фазы, отнесённая к единице площади разрыва:

$$W_k = 2\sigma_{\text{ж-г}}$$

- **Адгезия** (прилипание) — межфазное взаимодействие или взаимодействие между приведёнными в контакт поверхностями конденсированных тел разной природы.
- **Работа адгезии** — работа разрыва межфазного поверхностного слоя, отнесённая к единице площади разрыва:

$$W_a = \sigma_{\text{ж-г}} + \sigma_{\text{тв-г}} - \sigma_{\text{тв-ж}}$$

- **Уравнение Дюпре—Юнга:**

$$W_a = \sigma_{\text{ж-г}}(1 + \cos \theta)$$

## § 19

## Адсорбция. Адсорбция на поверхности жидкости

Поверхностная энергия стремится самопроизвольно уменьшиться. Это может проявляться в уменьшении площади поверхности или поверхностного натяжения. К явлениям, происходящим вследствие стремления к самопроизвольному снижению поверхностного натяжения, относится адсорбция.

*Адсорбция представляет собой процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объёмной фазой.*

При таком перераспределении компонентов системы в поверхностный слой предпочтительнее переходит тот компонент, который сильнее уменьшает поверхностное (межфазное) натяжение.

При адсорбции более плотную фазу (вещество, на поверхности которого происходит адсорбция) принято называть *адсорбентом*. Адсорбент может быть твёрдым или жидким. Вещество, которое перераспределяется и может находиться в газообразной или жидкой фазе, называется *адсорбатом*. Таким образом, адсорбат адсорбируется на адсорбенте. Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объёмную фазу называют *десорбцией*.

Различают *физическую* (молекулярную) *адсорбцию*, *хемосорбцию* (образование химического соединения между адсорбентом и адсорбатом) и *ионный обмен*.

Для физической адсорбции характерно взаимодействие адсорбента и адсорбата за счёт слабых межмолекулярных сил (сил Ван-дер-Ваальса) и водородных связей.

Хемосорбция отличается от физической адсорбции тем, что обусловлена образованием химических связей между адсорбентом и адсорбатом. Энергия взаимодействия при хемосорбции составляет 40—400 кДж/моль, тогда как для физической адсорбции — 10—40 кДж/моль.

Для количественного описания адсорбции используют в основном две величины. Одна измеряется числом молей или граммов адсорбата, приходящихся на единицу поверхности или на единицу массы адсорбента. Её принято обозначать буквой *A*. Такой способ описания адсорбции используется в случае твёрдых адсорбентов.

Другая характеристика величины адсорбции определяется избытком вещества в поверхностном слое по сравнению с его количе-

ством в таком же объёме фазы, также отнесённым к единице массы адсорбента. Эту величину называют поверхностным избытком или адсорбцией Гиббса, обозначают буквой  $\Gamma$  (гамма) и используют в основном в случае жидкого адсорбента.

### Адсорбция на поверхности жидкости

В § 17 мы выяснили, что на молекулы жидкости, находящиеся на поверхности, действует сила, стремящаяся перенести их вглубь. В случае жидких растворов, которые состоят из растворителя и растворённого вещества, на поверхности возникает конкуренция между молекулами растворителя и частицами (молекулами, ионами) растворённого вещества за «право» покинуть поверхность. И здесь возможны два варианта:

- если перенос частиц растворённого вещества с поверхности в глубь раствора даст меньший выигрыш в энергии, чем аналогичный перенос молекул растворителя, то будет происходить накопление растворённого вещества в поверхностном слое. Поверхность будут покидать молекулы растворителя, так как это даёт больший выигрыш в энергии;
- если же перенос частиц растворённого вещества с поверхности даст больший выигрыш в энергии, чем перенос молекул растворителя, то именно частицы растворённого вещества будут уходить в глубь раствора. При этом содержание растворённого вещества в поверхностном слое будет меньше, чем в слое такой же толщины в объёме раствора.

И в том и в другом случае система стремится к состоянию с минимальным поверхностным натяжением раствора.

По способности концентрироваться на поверхности раствора растворённые вещества подразделяются на две группы:

- вещества, которые накапливаются в поверхностном слое, для которых концентрация на поверхности выше, чем в глубине раствора, т. е.  $\Gamma > 0$ , называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Эти вещества значительно снижают поверхностное натяжение растворителя;
- вещества, для которых концентрация на поверхности ниже, чем в глубине раствора, т. е.  $\Gamma < 0$ , называются *поверхностно-инактивными веществами* (ПИВ). Растворы этих веществ имеют несколько большее поверхностное натяжение, чем чистый растворитель.

По отношению к воде поверхностно-активными являются большинство органических растворимых в воде веществ: кислоты и их

соли, спирты, эфиры, амины, аминокислоты, белки и др. К поверхностно-инактивным относятся почти все неорганические электролиты: кислоты, щёлочи, соли.

Рассмотрим для примера раствор масляной кислоты ( $C_3H_7COOH$ ) в воде. Масляная кислота имеет поверхностное натяжение  $\sigma_{C_3H_7COOH} = 27 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>, а вода —  $\sigma_{H_2O} = 72,7 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> при 298 К. Поскольку поверхностное натяжение масляной кислоты меньше, чем поверхностное натяжение воды, то на поверхности раствора будет концентрироваться масляная кислота. При этом поверхностное натяжение раствора будет меньше, чем поверхностное натяжение воды (рис. 4.8).

Первые порции добавленной масляной кислоты к воде распределяются почти исключительно в поверхностном слое. Поверхностное натяжение соответственно падает, пока не достигнет величины поверхностного натяжения масляной кислоты ( $27 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>). Это соответствует тому, что в поверхностном слое будет только масляная кислота. Таким образом, масляная кислота является поверхностно-активной по отношению к воде.

Иная картина будет наблюдаться при добавлении воды к масляной кислоте. Так как вода имеет большее поверхностное натяжение, чем масляная кислота, то нахождение молекул воды на поверхности раствора оказывается невыгодным. Поэтому вода, добавляемая к масляной кислоте, будет находиться в глубине раствора. При этом поверхностное натяжение раствора будет таким же, как и у чистой масляной кислоты. Лишь при добавлении значительных количеств воды за счёт теплового движения молекул и их диффузии (направленного движения из области с большей концентрацией вещества в область с меньшей концентрацией) будет происходить частичный вынос молекул воды на поверхность раствора. В результате поверхностное натяжение раствора воды в масляной кислоте будет постепенно расти. Таким образом, вода является поверхностно-инактивным

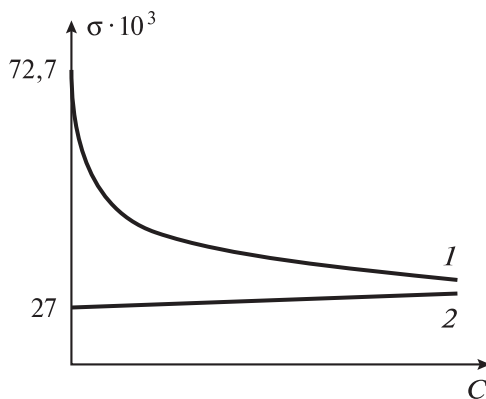


Рис. 4.8. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворённого вещества: 1 — раствор масляной кислоты в воде; 2 — раствор воды в масляной кислоте

веществом по отношению к масляной кислоте. В таких растворах поверхностный слой будет обеднён водой по сравнению с объёмом раствора.

Зависимости поверхностного избытка  $\Gamma$  от концентрации растворённого вещества для смеси воды и масляной кислоты имеют вид, изображённый на рисунке 4.9. Как видно, в растворе масляной кислоты в воде (кривая 1) с увеличением концентрации кислоты адсорбция  $\Gamma$  растёт, сначала быстро, затем замедляясь, и достигает предельного значения ( $\Gamma_\infty$ ), когда весь поверхностный слой занят молекулами ПАВ, вытеснившими молекулы растворителя.

Молекулы ПАВ состоят из полярной группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.), придающей молекуле гидрофильность («водолюбивость»), способствующей растворимости ПАВ в воде, и углеводородного радикала — гидрофобной («водобоязненной») части молекулы, препятствующей водорастворимости, но способствующей растворимости ПАВ в неполярных растворителях. Схематично молекулы ПАВ обычно изображают кружком с хвостиком. Кружок обозначает полярную группу, а хвостик — углеводородный радикал.

Молекулы ПАВ, оказавшись на границе полярной и неполярной фаз, ориентируются определённым образом — полярная часть обращена к полярной фазе (воде), а углеводородный радикал — к неполярной (воздух, бензол и т. п.) (рис. 4.10), образуя подобие частокола.

Обратная ориентация энергетически невыгодна.

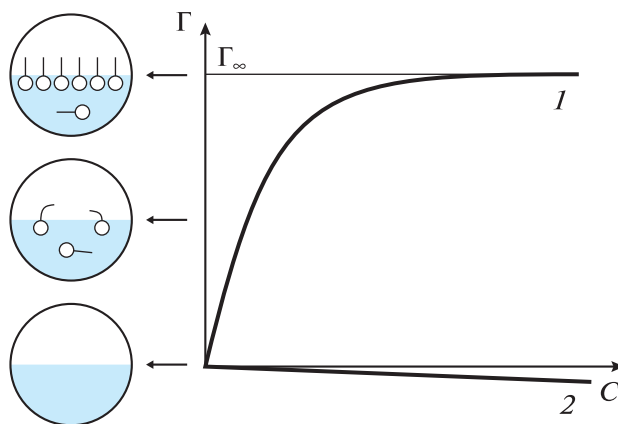


Рис. 4.9. Зависимости адсорбции  $\Gamma$  от концентрации растворённого вещества: 1 — раствор масляной кислоты в воде; 2 — раствор воды в масляной кислоте

Способность молекул ПАВ ориентироваться определённым образом на границе полярной и неполярной фаз позволяет получать устойчивые однородные системы из несмешивающихся жидкостей — эмульсии, например масла в воде или воды в масле: молоко, майонез и др.

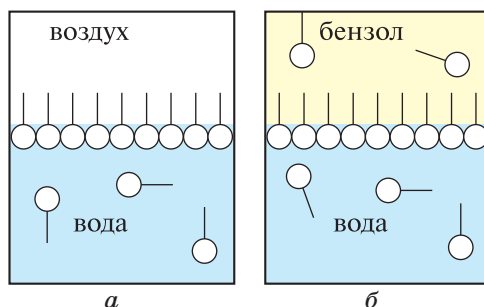


Рис. 4.10. Ориентация молекул ПАВ на границе: а — вода—воздух; б — вода—бензол



### Демонстрационные опыты

#### Получение эмульсии

В колбу на 100 мл добавьте 10 мл дистиллированной воды, 10 мл растительного масла и несколько капель моющего средства. В другую такую же колбу добавьте 10 мл дистиллированной воды и 10 мл растительного масла. Обе колбы сильно встряхните до получения однородной эмульсии. Поставьте колбы и наблюдайте за происходящим. Сделайте вывод о влиянии ПАВ на устойчивость эмульсии.



### Связь с жизнью

Способность ПАВ сильно снижать поверхностное натяжение воды широко используется человеком в повседневной жизни. Все моющие и чистящие средства (мыло, стиральные порошки, шампуни, средства для чистки посуды и т. п.) в качестве основного компонента содержат ПАВ, что обеспечивает удаление загрязнений.

Мы выяснили, что в разбавленных растворах ПАВ их концентрация в поверхностном слое может в десятки и даже сотни раз увеличиваться в результате адсорбции, это имеет особенно большое значение для биологически активных веществ (белки, холевые кислоты и др.). Биологические мембраны, например оболочки клеток, тоже состоят из молекул ПАВ — фосфолипидов. У них по два углеводородных хвоста (рис. 4.11).

Внутри водного раствора фосфолипиды выстраиваются в двойной слой, чтобы спрятать углеводородные хвосты от воды. Именно так устроены биологические мембраны (рис. 4.12).

Если концентрация фосфолипида в водном растворе меньше некоторого критического значения, двойной слой делится на фрагменты, которые самопроизвольно сворачиваются в пузырьки. Причина всё та же: стремление избежать контакта гидрофобных частей с водой.

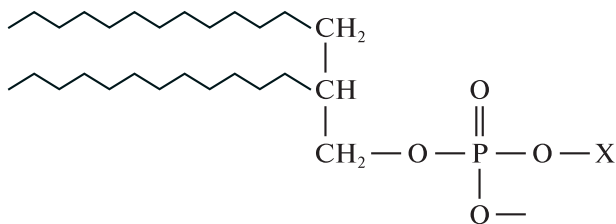


Рис. 4.11. Строение молекулы фосфолипида. Здесь X обозначает различные гидрофильные группы

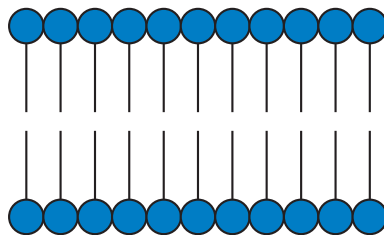


Рис. 4.12. Строение биологической мембраны

Размеры пузырьков — от сотых долей до десятков микрон. Внутри пузырька — капля раствора. Такой пузырёк называется *липосомой*. В настоящее время разработаны методы получения липосом различных форм и размеров.

Первоначально липосомы использовали как модель для изучения проницаемости клеточных мембран. Именно двухслойная структура оболочки липосомы привлекла к себе внимание учёных в 60-е гг. XX в. К середине 1970-х гг. выделилось новое направление в науке — липосомология. Липосомы стали использовать уже не только как модели, но и как инструмент для воздействия на клетку. Дело в том, что оболочки липосом и клеток близки по свойствам, они могут слипаться, после чего клетка как бы всасывает в себя содержимое пузырька. Поэтому липосому можно использовать как «посылочный ящик», например, для лекарств.

Обычные медицинские препараты (кроме препаратов местного действия — вроде горчичников или мазей), как бы они ни были введены, поступают в кровь и с ней разносятся по организму. Они действуют не только на больной орган, но и на все остальные, и действие это не всегда благотворно. Противотуберкулёзные препараты нарушают зрение и слух, противоопухолевые поражают сердце, печень, почки, кроветворную систему. Порой люди, избавившись от смертельного недуга, остаются инвалидами. Липосомы могут дать возможность доставлять клеткам лекарства, не растворяя их в крови.

У каждой разновидности клеток организма своя неповторимая структура клеточной мембраны. Можно приготовить липосомы, которые будут взаимодействовать только с мембранами избранного типа клеток, например печёночных, и доставят лекарство только им, минуя все прочие. Теоретически возможно нацелить липосомы на раковые клетки: их оболочки отличаются от оболочек здоровых клеток. Эффективность лекарства многократно возрастёт, ведь по-

вышению его концентрации в очаге болезни не препятствует опасность отравить здоровые органы.

Несколько лет назад появились косметические препараты на липосомной основе. Многие женщины понятия не имеют о проблеме, с которой сталкиваются специалисты почти каждый раз, когда готовят новый крем, молочко или лосьон. Большинство компонентов этих эликсиров красоты гидрофобны, и их приходится растворять в спирте, глицерине, разных жирах и маслах, которые не так благотворны для кожи, как хотелось бы. Идеальной была бы косметика, приготовленная на воде.

Вот тут-то и приходят на помощь липосомы. Водная взвесь липосом, в которых упрятаны гидрофобные вещества, легко впитывается в кожу, и омолаживающие пузырьки сливаются с клетками тела.



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Сформулируйте основные отличия физической адсорбции от хемосорбции.
2. Какие величины используют для количественного описания адсорбции в случае жидкого и твёрдого адсорбентов?
3. Сформулируйте определения ПАВ и ПИВ.
4. Почему при добавлении ничтожных количеств ПАВ поверхностное натяжение жидкости сильно снижается, в то время как добавление даже значительных количеств ПИВ почти не изменяет его?
5. Почему все моющие и чистящие средства (средства для мытья посуды, стиральные порошки, шампуни, гели для душа и т. п.) в качестве основного компонента содержат ПАВ?

### ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Адсорбция** — процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объёмной фазой.
- **Адсорбент** — поглощающее вещество.
- **Адсорбат** — поглощаемое вещество.
- **Физическая адсорбция** — адсорбция, происходящая за счёт сил межмолекулярного взаимодействия (водородные связи и силы Ван-дер-Ваальса).
- **Хемосорбция** — адсорбция, происходящая за счёт образования химических связей.
- **Поверхностно-активное вещество (ПАВ)** — вещество, понижающее поверхностное натяжение растворителя.
- **Поверхностно-инактивное вещество (ПИВ)** — вещество, повышающее поверхностное натяжение растворителя.

## Практическая работа № 7. Сравнение поверхностной активности растворов веществ одного гомологического ряда

(Для работы могут быть использованы водные растворы первых членов гомологического ряда не только нормальных первичных спиртов, но и карбоновых кислот и т. п., различающихся только длиной углеводородного радикала.)

**Цель работы:** на примере первых членов гомологического ряда первичных спиртов проверить выполнение правила Дюкло—Траубе.

**Сущность работы.** Как отмечалось выше, растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) имеют значительно меньшее поверхностное натяжение, чем чистый растворитель. Способность ПАВ снижать поверхностное натяжение количественно оценивают с помощью параметра, называемого поверхностной активностью.

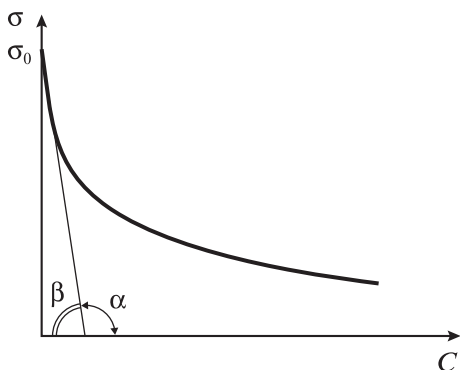


Рис. 4.13. Графическое определение поверхностной активности ПАВ

**Поверхностная активность ( $g$ )** — это мера способности вещества изменять поверхностное натяжение. Математически поверхностная активность определяется выражением

$$g = - \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{d\sigma}{dC} \right),$$

т. е. представляет собой тангенс угла наклона касательной, проведённой к графику зависимости поверхностного натяжения  $\sigma$  от концентрации  $C$  при  $C \rightarrow 0$ , взятый с обратным знаком (рис. 4.13).

Исследуя поверхностное натяжение водных растворов ПАВ, Дюкло и Траубе установили, что в рамках гомологического ряда с увеличением числа атомов углерода поверхностная активность закономерно изменяется.

**Правило Дюкло—Траубе:** при увеличении углеводородного радикала на группу  $-\text{CH}_2-$  поверхностная активность увеличивается в 3—3,5 раза, т. е.

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3,0 \div 3,5,$$

где  $n$  — число атомов углерода в молекуле ПАВ.

В данной работе предлагается проверить справедливость правила Дюкло—Траубе на примере нормальных первичных спиртов, которые являются поверхностно-активными веществами по отношению к воде.

Определение поверхностной активности на основе графика  $\sigma - C$  (см. рис. 4.13) сопряжено с большими погрешностями. В данной работе использован другой метод, основанный на уравнении Шишковского. Это уравнение описывает зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ:

$$\sigma = \sigma_0 - bRT \cdot \ln(1 + aC),$$

где  $\sigma$  и  $\sigma_0$  — поверхностное натяжение раствора и растворителя (воды);  $a$  и  $b$  — константы, причём  $b$  имеет одинаковое значение для всех членов гомологического ряда,  $a$  — величина, пропорциональная поверхностной активности  $g$ .

Решение уравнения Шишковского относительно констант  $a$  и  $b$  представляет значительные трудности, так как одна из них входит в подлогарифмное выражение. Однако, учитывая, что часто произведение  $aC \gg 1$ , можно принять  $1 + aC \approx aC$ . Тогда

$$\begin{aligned} \sigma_0 - \sigma &= \Delta\sigma = bRT \cdot \ln(aC) = bRT \cdot (\ln a + \ln C) \\ \Delta\sigma &= bRT \cdot \ln a + bRT \cdot \ln C \end{aligned} \quad (4.10)$$

Уравнение (4.10) представляет собой прямую линию в координатах  $\Delta\sigma - \ln C$ . Таким образом, откладывая экспериментальные данные в этих координатах, нетрудно найти обе константы (рис. 4.14): тангенс угла наклона полученной прямой равен  $\operatorname{tg} \alpha = bRT$ , откуда

$$b = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{RT} \quad (4.11)$$

Пересечение прямой с осью ординат происходит в точке  $y$ , равной  $bRT \cdot \ln a$ , откуда можно определить константу  $a$ :

$$\ln a = \frac{y}{bRT}; \quad a = e^{\frac{y}{bRT}} \quad (4.12)$$

Справедливость правила Дюкло—Траубе проверяется путём сравнения констант  $a$  членов одного гомологического ряда:

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = 3,0 \div 3,5$$

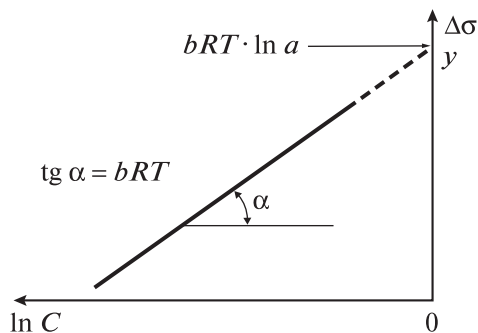


Рис. 4.14. Графическое определение констант уравнения Шишковского

**Приборы и реактивы:** прибор для измерения поверхностного натяжения (см. практическую работу № 6); мерные колбы на 50 мл; мерные цилиндры на 50 мл; стакан на 50 мл; 0,1М растворы этилового, пропилового, *n*-бутилового и *n*-амилового спиртов; дистиллированная вода.

### Порядок выполнения

1. Приготовьте серию растворов этилового спирта различной концентрации. Для этого в мерную колбу на 50 мл отмерьте 25 мл 0,1М раствора этанола и доведите объём раствора до метки дистиллированной водой. Полученный 0,05М раствор тщательно перемешайте. Из 0,05М раствора отберите 20 мл, перелейте его в другую мерную колбу на 50 мл и снова доведите объём до метки дистиллированной водой. Полученный 0,02М раствор тщательно перемешайте. Аналогично последовательным разбавлением приготовьте 0,01М и 0,005М растворы.

2. Измерьте поверхностное натяжение вначале стандартной жидкости (дистиллированной воды), затем приготовленных растворов этанола, *начиная с меньших концентраций*. Для исключения случайных ошибок измерения повторяйте по три раза. При этом результаты параллельных измерений не должны существенно различаться (не более 2 капель).

3. Приготовьте растворы пропанола, *n*-бутанола и *n*-пентанола и проведите исследование их поверхностного натяжения. При переходе от раствора одного спирта к раствору другого прибор тщательно ополаскивается дистиллированной водой.

### Обработка результатов

1. Названия и формулы веществ, концентрации растворов и результаты измерений занесите в таблицу 4.3.

2. По результатам измерений рассчитайте следующие величины:

а) среднее арифметическое числа капель параллельных измерений  $n$ ;

б) поверхностное натяжение исследуемой жидкости  $\sigma$  (мДж/м<sup>2</sup>):

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n}$$

Поскольку исследуются растворы низкой концентрации, можно принять, что  $\rho \approx \rho_0$ , тогда

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0}{n};$$

в)  $\ln C$ ;

г)  $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = 71,95 - \sigma$ .

Результаты расчётов запишите в таблицу 4.3.

Таблица 4.3

Сравнение поверхностной активности растворов веществ одного гомологического ряда

Концентрация $C$ , моль/л	Результаты						
	измерений			расчётов			
	Число капель			Среднее число капель $n$	Поверхностное натяжение $\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	lnC	$\Delta\sigma$
	№ 1	№ 2	№ 3				
ПАВ — этанол C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH							
0					71,95		
0,005							
0,01							
0,02							
0,05							
0,1							
ПАВ — пропанол C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH							
0					71,95		
0,005							
...							

3. Для каждого ПАВ постройте график в координатах  $\Delta\sigma$ –lnC (см. рис. 4.14). С помощью прозрачной линейки через точки графика проведите прямую линию так, чтобы отклонение точек от неё было минимальным и равномерным в обе стороны. Определите тангенс угла наклона построенной прямой к оси lnC и пересечение с осью  $\Delta\sigma$  и по уравнениям (4.11) и (4.12) рассчитайте коэффициенты  $a$  и  $b$  уравнения Шишковского. Полученные значения занесите в таблицу 4.4.

4. На основе данных таблицы 4.4 проверьте справедливость следующих утверждений:

- коэффициент  $b$  имеет одинаковое значение для всех членов гомологического ряда;

Результаты расчётов коэффициентов  
уравнения Шишковского

ПАВ	$a$	$b$
Этанол		
Пропанол		
<i>n</i> -Бутанол		
<i>n</i> -Пентанол		

- при увеличении углеводородного радикала на группу  $-\text{CH}_2-$  поверхностная активность увеличивается в 3—3,5 раза (правило Дюкло—Траубе), т. е.

$$\frac{a_{\text{пропанол}}}{a_{\text{этанол}}} = \frac{a_{\text{n-бутанол}}}{a_{\text{пропанол}}} = \frac{a_{\text{n-пентанол}}}{a_{\text{n-бутанол}}} = 3 \div 3,5$$

5. Сделайте выводы по выполненной работе.

## Практическая работа № 8. Сравнение эффективности моющих средств

**Цель работы:** измерение поверхностного натяжения растворов некоторых моющих средств методом отрыва капли и сравнение эффективности моющих средств.

**Сущность работы.** Основным компонентом любого моющего средства является поверхностно-активное вещество (ПАВ), способность которого снижать поверхностное натяжение воды определяет моющую способность средства. Чем активнее моющее средство снижает поверхностное натяжение воды, тем лучше такой раствор удаляет большую часть загрязнений, тем менее концентрированный раствор можно использовать для стирки.

В данной работе поверхностное натяжение растворов определяется методом отрыва капли, сущность которого описана в практической работе № 6.

Поскольку на практике используют разбавленные водные растворы моющих средств ( $\approx 2\%$ ), можно принять, что  $\rho = \rho_0$ , тогда

$$\sigma = \frac{\sigma_0 n_0}{n},$$

где  $\sigma_0$  — поверхностное натяжение воды ( $\sigma_0 = 71,95 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>);  $n_0$  — число капель воды, вытекающих из данного объема жидкости;  $\sigma$  и  $n$  — то же самое для моющего раствора.

Измерив поверхностное натяжение для нескольких растворов моющих средств при нескольких концентрациях, можно построить графики зависимости  $\sigma$  от  $C$  для этих средств (рис. 4.15).

Сделав вертикальный разрез полученного рисунка, например, при  $C_1$ , можно сравнить поверхностную активность этих средств. Видно, что в порядке убывания поверхностной активности средства располагаются в ряд:  $4 > 3 > 2 > 1$ . Если сделать горизонтальный разрез, например, при  $\sigma_1$ , можно определить, при каких концентрациях этих средств достигается одинаковое снижение  $\sigma$  и приблизительно одинаковый моющий эффект. Естественно, сравнивать можно эффективность моющих средств одного назначения: либо средства для мытья посуды, либо стиральные порошки для ручной стирки и т. д.

**Приборы и реактивы:** прибор для измерения поверхностного натяжения; дистиллированная вода; моющие средства; лабораторные весы с ценой деления 0,1 г (лучше 0,01 г); стаканы на 100 мл; стеклянные палочки; резиновая груша.

### Порядок выполнения

1. Приготовьте исходный раствор моющего средства. Для этого в предварительно взвешенный сухой стакан № 1 налейте около 80 г дистиллированной воды, взвесьте стакан с водой. Массы пустого стакана и стакана с водой занесите в лабораторный журнал. Добавьте в стакан около 4 г моющего средства и вновь взвесьте его. Массу стакана с водой и моющим средством также занесите в лабораторный журнал. Стеклянной палочкой перемешивайте смесь до полного растворения моющего средства. Полученный исходный раствор используется для приготовления моющих растворов.

2. В другой предварительно взвешенный стакан № 2 налейте около 80 г дистиллированной воды. Массы пустого стакана и стакана с водой занесите в лабораторный журнал.

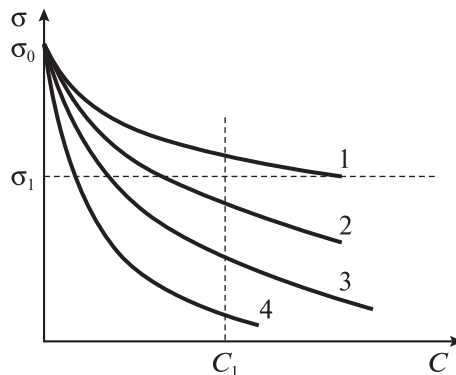


Рис. 4.15. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов ПАВ от концентрации

3. Наберите дистиллированную воду из стакана № 2 в пипетку грушей, прикрепляя её к трубке, надетой на верхний конец пипетки. **Внимание!** При засасывании жидкости нижний конец пипетки должен быть постоянно погружён в набираемую жидкость. Уровень набранной в пипетку жидкости должен быть выше верхней метки. После заполнения пипетки жидкостью зажим полностью закрутите. Затем, постепенно освобождая зажим, добейтесь определённой скорости капанья (1 капля за 1—2 с).

4. При прохождении жидкостью уровня верхней метки начните отсчёт капель. При достижении нижней метки (любое произвольно выбранное деление в нижней части пипетки) отсчёт числа капель закончите. Полученное значение занесите в журнал.

5. Для исключения случайных ошибок измерение проведите три раза. При этом результаты параллельных измерений не должны существенно различаться (не более 2 капель).

6. Аналогичные измерения проведите с разбавленным раствором моющего средства. Для его приготовления в стакан № 2 с дистиллированной водой добавьте около 1 г исходного раствора из стакана № 1. Для определения точной массы добавки нужно взвесить стакан до и после добавления порции исходного раствора. Массу добавленного исходного раствора занесите в журнал. Полученный моющий раствор тщательно перемешайте стеклянной палочкой. *Перед измерением поверхностного натяжения пипетку нужно ополоснуть полученным раствором.* Для этого наберите раствор в пипетку и слейте его обратно в стакан № 2. Измерение числа капель также повторите три раза. Полученные результаты занесите в журнал.

7. Увеличьте концентрацию моющего раствора. Для этого добавьте ещё около 1 г исходного раствора из стакана № 1. Точную массу определите по разности массы стакана № 2 до и после добавки исходного раствора. Проведите измерение поверхностного натяжения полученного раствора.

8. Увеличивайте концентрацию моющего раствора, добавляя порции по 1 г исходного раствора и проводя измерения поверхностного натяжения до тех пор, пока добавка новых порций не будет приводить к изменению числа капель.

9. После работы с первым моющим средством пипетку промойте водой, затем хромовой смесью и, наконец, дистиллированной водой.

10. После этого изучите поверхностное натяжение растворов другого моющего средства, начиная опять с дистиллированной воды.

Если результаты для дистиллированной воды будут систематически отклоняться от полученных в самом начале работы, то это говорит о том, что пипетка промыта некачественно и следы моющего средства остались на её стенках.

### Обработка результатов

1. Данные, связанные с приготовлением исходного раствора:

- масса стакана № 1  $m_0$ ;
- масса стакана с водой  $m_1$ ;
- масса стакана с исходным раствором  $m_2$ , занесите в таблицу 4.5.

2. По исходным данным рассчитайте следующие величины:

- массу воды  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ :  $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_1 - m_0$ ;
- массу моющего средства  $m_{\text{МС}}$ :  $m_{\text{МС}} = m_2 - m_1$ ;
- концентрацию исходного раствора моющего средства  $C_0$ :

$$C_1 = \frac{m_{\text{МС}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{МС}}} \cdot 100\% \text{ —}$$

и результаты расчётов запишите в таблицу 4.5.

Таблица 4.5

### Приготовление исходного раствора моющего средства

Исходные данные			Результаты расчётов		
$m_0$ , г	$m_1$ , г	$m_2$ , г	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ , г	$m_{\text{МС}}$ , г	$C_0$ , %

3. Данные, связанные с приготовлением растворов моющего средства различной концентрации:

- масса стакана № 2  $m_0$ ;
- масса стакана № 2 с водой  $m_1$ ;
- масса стакана № 2 с добавленной порцией исходного раствора моющего средства из стакана № 1  $m_2$ , занесите в таблицу 4.6.

4. По исходным данным рассчитайте следующие величины:

- массу воды  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ :  $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_1 - m_0$ ;
- массу добавленного раствора моющего средства  $m_p$ :  $m_p = m_2 - m_1$  — и результаты расчётов запишите в таблицу 4.6.

5. Результаты расчётов массы добавки исходного раствора  $m_i$  и измерений числа капель занесите в таблицу 4.7.

6. По исходным данным и результатам измерений рассчитайте следующие величины:

Таблица 4.6

Приготовление растворов моющего средства

Номер опыта	Исходные данные			Результаты расчётов	
	$m_0$ , г	$m_1$ , г	$m_2$ , г	$m_{H_2O}$ , г	$m_p$ , г
1					
2					
...					

- среднее арифметическое числа капель  $n_i$ ;
- концентрацию моющего раствора  $C_i$  (%):

$$C_i = \frac{\sum m_i \cdot C_0}{m_{H_2O} + \sum m_i},$$

где  $\sum m_i$  — суммарная масса всех добавок исходного раствора на момент измерения поверхностного натяжения  $i$ -го раствора. Так, для первого измерения это будет:

$$C_1 = \frac{m_1 \cdot C_0}{m_{H_2O} + m_1}$$

Для второго:

$$C_2 = \frac{(m_1 + m_2) \cdot C_0}{m_{H_2O} + m_1 + m_2} \text{ и т. д.};$$

Поверхностное натяжение моющего раствора  $\sigma_i$  (мДж/м<sup>2</sup>):

$$\sigma_i = \frac{\sigma_0 \cdot n_0}{n_i}$$

Таблица 4.7

Сравнение эффективности моющих средств

$m_i$ , г	Результаты измерений			Результаты расчётов		
	Число капель			$n_i$	$C_i$ , %	$\sigma_i$ , мДж/м <sup>2</sup>
	№ 1	№ 2	№ 3			
0					0	71,95
...						

7. Обработка результатов измерения поверхностного натяжения растворов других моющих средств проводится аналогично.

8. Результаты экспериментов изобразите графически в координатах  $\sigma(\text{мДж/м}^2)$ — $C(\%)$  на миллиметровой бумаге.

9. На основе графика проведите сравнение поверхностной активности изученных моющих средств и предложите практические рекомендации по использованию этих средств, сопоставляя их с рекомендациями производителя.

## §20

### Адсорбция на поверхности твёрдых тел

Твёрдые тела всегда обладают способностью в той или иной степени адсорбировать (поглощать) из окружающей среды на своей поверхности молекулы, атомы или ионы. Адсорбцию газов углем открыли К. Шееле (Швеция) в 1773 г. и Ф. Фонтана (Италия) в 1777 г. Явление поглощения углем веществ из раствора впервые было открыто и изучено Т. Е. Ловицем (Россия) в 1785 г. Он предложил применять уголь для очистки спирта от сивушных масел и для удаления из воды неприятно пахнущих веществ.

Очевидно, что количество адсорбируемого вещества будет возрастать по мере увеличения поверхности адсорбента. Поэтому хорошими адсорбентами могут быть только такие материалы, которые обладают сильно развитой поверхностью, что свойственно или веществам, имеющим пористую, губчатую структуру, или веществам, находящимся в состоянии тонкого измельчения (высокодисперсным).

Важнейшими пористыми адсорбентами являются *активированный уголь* и *силикагель*. Хотя поглощающая способность угля была подмечена ещё в XVIII в., лишь в начале XX в. были разработаны промышленные методы получения активированного угля. Один из первых способов активирования древесного угля состоял в обработке его перегретым паром для удаления смолистых веществ, образующихся при сухой перегонке древесины и заполняющих поры в обычном угле. В 1915 г. Н. Д. Зелинский совместно с Э. Л. Кумантом сконструировал угольный противогаз с резиновой маской. До сих пор угольный противогаз является важным средством защиты органов дыхания везде, где приходится работать в атмосфере, опасной для человека.

Удельная поверхность активированного угля достигает  $1000 \text{ м}^2$  на грамм. Активированный уголь является гидрофобным адсорбентом,

хорошо поглощающим неполярные вещества и плохо — полярные, например пары воды, аммиака, угарного газа. Поэтому угольный противогаз малоэффективен в среде аммиака или при пожарах, когда воздух насыщен угарным газом.

Для поглощения паров воды и других полярных веществ широко применяют гидрофильный адсорбент, представляющий собой аэрогель обезвоженной кремниевой кислоты и получивший название «силикагель». Промышленность изготавливает ряд марок силикагеля с различным размером и распределением пор. Пакетики с силикагелем вы можете найти в коробках из-под обуви, куда их помещает производитель для улучшения условий хранения обуви.

Рассмотрим протекание адсорбции полярных органических веществ (кислот, спиртов, аминов и др.) на твёрдых адсорбентах. Вы уже знаете, что молекулы полярных органических веществ состоят из двух частей: полярной функциональной группы и неполярного углеводородного радикала.

При адсорбции на твёрдом адсорбенте полярные молекулы растворённого вещества ориентируются на его поверхности так, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная — к неполярной. Так, при адсорбции органической кислоты из водного раствора на неполярном адсорбенте — угле молекулы её будут ориентироваться «хвостами» к адсорбенту (рис. 4.16, а). При адсорбции этой же кислоты из раствора в бензоле (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте — силикагеле ориентация будет другой (рис. 4.16, б).

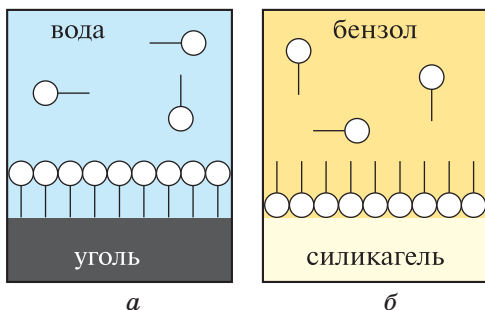


Рис. 4.16. Ориентация дифильных молекул на поверхности адсорбента: полярный растворитель и неполярный адсорбент — уголь (а); неполярный растворитель и полярный адсорбент — силикагель (б)

Зависимость адсорбции от концентрации раствора (давления газа) имеет вид кривой, приведённой на рисунке 4.17.

При низких концентрациях (давлениях газа) поверхность адсорбента активно поглощает молекулы адсорбата. По мере заполнения поверхности адсорбента рост адсорбции замедляется, достигая в итоге значения  $A_{\infty}$ , когда вся поверхность оказывается занятой адсорбатом.

Адсорбция газов и паров широко применяется для извлече-

ния отдельных компонентов из газовых смесей. Н. Д. Зелинский впервые предложил использовать активированный уголь для поглощения отравляющих веществ.

Активированный уголь применяют для рекуперации (возвращения) растворителей: ацетона, бензола, ксилола, сероуглерода, хлороформа и др., выбросы которых разными промышленными предприятиями оцениваются в сотни тысяч тонн. Несмотря на малые концентрации их в отходящих газах (несколько граммов в  $1 \text{ м}^3$ ), степень извлечения при адсорбции на активированном угле составляет 95—99 %.

Десятки миллионов тонн диоксида серы выбрасываются в атмосферу промышленными предприятиями разных стран мира: тепловыми электростанциями, предприятиями чёрной и цветной металлургии, химической и нефтеперерабатывающей промышленности и др. Для улавливания диоксида серы применяют адсорбционные установки, заполненные активированным углем и цеолитами. Процесс адсорбции применяют также для очистки воздуха от сероводорода и т. д.

Улавливание различных промышленных выбросов не только имеет важное технико-экономическое значение, но и обеспечивает охрану окружающей среды.

Адсорбция широко применяется для осушки газов в самых различных целях: природного газа для повышения его калорийности, предотвращения образования ледяных пробок в трубопроводах, обеспечения сухих атмосфер в различных производствах и т. д. Для осушки газов используют водопоглощающие адсорбенты: силикагели, алюмогели, цеолиты.

Адсорбция газов и паров сопровождает многие промышленные и природные процессы. Так, адсорбция играет важную роль в гетерогенном катализе, когда на поверхности катализатора происходит концентрирование компонентов, переход их в наиболее активное состояние, что способствует ускорению превращения вещества.

Питание растений диоксидом углерода из воздуха связано с предварительной и обязательной стадией адсорбции газа на листьях.

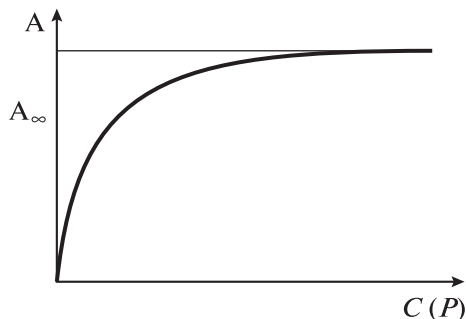


Рис. 4.17. Зависимость адсорбции от концентрации (давления) адсорбата

Дыхание животных и человека, заключающееся в поглощении из воздуха кислорода и выделении углекислого газа и паров воды, протекает благодаря предварительной адсорбции кислорода на поверхности лёгких. Общая площадь поверхности лёгочных альвеол у человека составляет в среднем  $90 \text{ м}^2$ .

Адсорбция газов и компонентов растворов на поверхности твёрдых тел лежит в основе хроматографии — одного из самых эффективных методов анализа и разделения сложных смесей.

### Ионообменная адсорбция

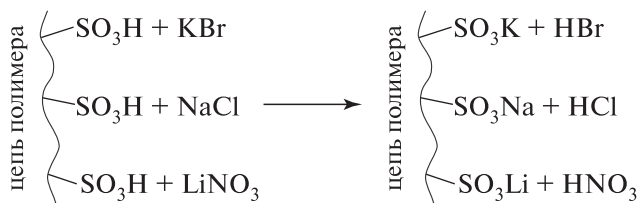
Несмотря на то что поглощение почвой солей (например, получение питьевой воды из морской) было известно уже в древности, серьёзные исследования ионообменной адсорбции начались лишь в 1850 г. Изучая способность почв к поглощению удобрений и их вымыванию дождём, английские учёные-почвоведы Томпсон и Уэдем обнаружили явление обмена ионов между почвой и водными растворами солей.

Вещества, проявляющие способность к ионному обмену, получили название ионообменников или *ионитов*.

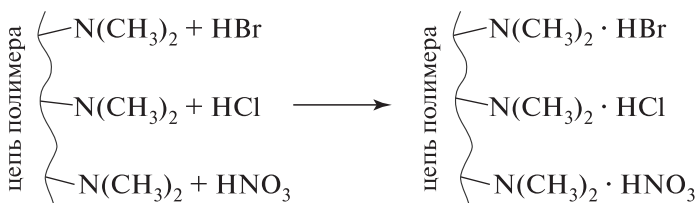
Иониты классифицируют по происхождению на природные и синтетические; по составу — на неорганические и органические; по знаку заряда обменивающихся ионов — на катиониты, аниониты и амфолиты (последние в зависимости от условий могут обмениваться как катионами, так и анионами).

Основной характеристикой ионитов, кроме химической стойкости и механической прочности, является ёмкость поглощения, или *обменная ёмкость*, т. е. максимальное количество ионов, которое поглощается обменным путём 1 г ионита. Она достигает 6—10 ммоль/г. Иониты, выпускаемые промышленностью, представляют собой шарики, зёрна или гранулы, прозрачные или окрашенные (от жёлтого до чёрного цвета), нерастворимые в воде, но набухающие в водных растворах.

В качестве примера использования ионообменных смол рассмотрим, как с их помощью получают полностью обессоленную или деминерализованную воду. При пропускании водного раствора, содержащего соли, через катионит протоны сульфогрупп обмениваются на содержащиеся в растворе катионы, в результате чего все катионы оказываются связаны катионитом, а в растворе остаются только анионы в форме кислот:



Если этот раствор теперь пропустить через анионит, то все кислоты будут связаны диметиламиногруппами и в результате будет получена обессоленная вода.



Деминерализованную воду используют при производстве оптики, микроэлектроники, алкогольных (водки) и безалкогольных (лимонадов и т. п.) напитков.

Когда процесс ионного обмена доходит до равновесия, ионит перестаёт работать — утрачивает способность извлекать катионы и анионы. Однако любой ионит легко подвергается регенерации. Для этого через катионит пропускают концентрированный раствор HCl (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). При этом ионы металлов, осевшие на катионит, выходят в раствор, а катионит вновь насыщается ионами H<sup>+</sup>. Для регенерации анионита его обрабатывают в растворе щёлочи. В результате поглощённые кислоты вытесняются в раствор. Промышленные иониты обладают высокой механической и химической стойкостью и выдерживают сотни регенерационных циклов.

Иониты широко используются в промышленности, медицине, науке:

- устранение жёсткости воды и её обессоливание;
- промышленное производство многих продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (антибиотиков, аминокислот) оказалось возможным или было значительно удешевлено благодаря использованию ионитов;
- очистка заводских сточных вод — одна из важнейших проблем современности — частично решается с помощью ионитов;
- при некоторых заболеваниях (язве желудка, гипертонических отёках и др.) введение высокодиспергированных порошков из

ионообменных смол позволяет во многих случаях сдвинуть нарушенный ионный баланс организма;

- ионный обмен используют в пищевой промышленности для удаления солей из сахарных сиропов, молока, вин;
- с помощью ионитов улавливают ионы ценных элементов из природных растворов и отработанных вод различных производств;
- применение ионного обмена позволило усовершенствовать методы анализа.

Так, некоторые стёкла способны к обмену катионов, входящих в состав стекла, на ионы водорода раствора. Из таких стёкол изготавливают *стеклянные электроды*, которые используют для определения рН с высокой точностью (сотые доли единиц рН) в средах от сильнокислотных до сильнощелочных.

Как отмечалось выше, почва была первым объектом изучения ионного обмена. Было установлено, что плодородие почвы напрямую связано с её способностью к ионному обмену, её обменной ёмкостью. От этого зависит способность поглощать и удерживать ионы, необходимые для растений. Так, для бедных почв (подзол, суглинки) обменная ёмкость составляет всего 0,05—0,2 ммоль/г, для каштановых 0,3—0,4 ммоль/г, для чернозёма 0,6—0,8 ммоль/г.



### Контрольные вопросы и упражнения

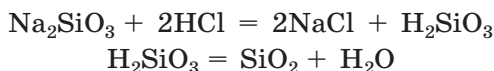
1. Каким требованиям должен удовлетворять хороший адсорбент?
2. Назовите наиболее распространённые адсорбенты. Для поглощения каких веществ используют каждый из них?
3. Сформулируйте определение ионитов.
4. Какая масса ионов кальция перешла из раствора при ионном обмене, если в раствор поступило 0,1 моль ионов  $H^+$ ?
5. Если вы посадили на одежду жирное пятно за праздничным столом и нет возможности сразу же заняться его выведением, рекомендуется медленно засыпать пятно солью, втирая её. Иногда после такой обработки пятно полностью исчезает. Как это можно объяснить?

### Домашний эксперимент

В пузырёк с водой капните каплю синих чернил, чтобы раствор был бледно-голубым. В тот же пузырёк положите растолчённую таблетку активированного угля. Закройте горлышко пальцем и взболтайте смесь. Что происходит? Попробуйте поставить этот опыт с чернилами разных цветов, с разным числом капель чернил. Объясните результаты наблюдений.

ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Иониты** — твёрдые нерастворимые вещества, способные обменивать свои ионы на ионы из окружающего их раствора. Иониты разделяются на **катиониты** — поглощающие катионы и **аниониты** — поглощающие анионы.
- **Обменная ёмкость ионита** — максимальное количество ионов, которое поглощается обменным путём 1 г ионита.
- **Активированный уголь** — пористый адсорбент с очень развитой внутренней поверхностью. Его получают при сильном нагревании древесного угля в струе водяного пара.
- **Силикагель** — высушенный гель оксида  $\text{SiO}_2$  — адсорбент с высокоразвитой капиллярной структурой. Его получают приливанием соляной или серной кислоты к раствору силиката натрия с последующим высушиванием кремниевой кислоты:



## Практическая работа № 9. Адсорбция уксусной кислоты активированным углём

(Вместо уксусной кислоты может быть использована любая водорастворимая карбоновая кислота. Можно также исследовать адсорбцию нескольких карбоновых кислот в сравнении.)

**Цель работы:** изучение адсорбции уксусной кислоты активированным углём, выбор модели процесса.

**Сущность работы.** Если раствор известной концентрации привести в контакт с адсорбентом и, выждав, пока установится адсорбционное равновесие, измерить концентрацию полученного равновесного раствора, то количество адсорбированного из раствора вещества можно определить из разности между концентрацией раствора до и после адсорбции. Определяя эту разность для растворов различной концентрации и зная массу адсорбента, получают данные об удельной адсорбции в зависимости от равновесной концентрации раствора. По этим данным строят изотерму адсорбции (график зависимости адсорбции от равновесной концентрации) и проводят её анализ.

Для описания процесса адсорбции разработано несколько теорий, наиболее часто используемыми из них являются теории Ленгмюра и Зельдовича—Фрейндлиха.

Теория адсорбции Ленгмюра основана на следующих положениях:

- поверхность адсорбента однородна, т. е. адсорбция частиц адсорбата на любом участке поверхности даёт одинаковый выигрыш в энергии;
- адсорбция частиц происходит только в один слой;
- адсорбированные частицы не взаимодействуют между собой.

На основе этих положений Ленгмюром было получено следующее уравнение изотермы адсорбции:

$$A = A_{\infty} \frac{kC}{1 + kC}, \quad (4.13)$$

где  $A_{\infty}$  — предельная адсорбция;  $k$  — константа.

Графически изотерма адсорбции Ленгмюра представлена на рисунке 4.18, *а*.

Для определения соответствия теории результатам эксперимента уравнение изотермы приводят к линейному виду и строят соответствующий график. Уравнение (4.13) можно привести к линейной форме путём деления 1 на обе части уравнения:

$$\frac{1}{A} = \frac{1 + kC}{A_{\infty}kC} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}kC} \quad (4.14)$$

График, соответствующий уравнению (4.14), имеет вид восходящей прямой (рис. 4.18, *б*). Нахождение  $\operatorname{tg} \alpha$  и пересечения прямой с осью ординат позволит рассчитать  $A_{\infty}$  и  $k$ . Если экспериментальные данные, отложенные в координатах  $1/A$ — $1/C$ , ложатся на прямую, то это означает, что теория адсорбции Ленгмюра адекватно описывает данный процесс. Если прямая не получается, то данная модель непригодна для адекватного описания адсорбции в данной конкретной системе.

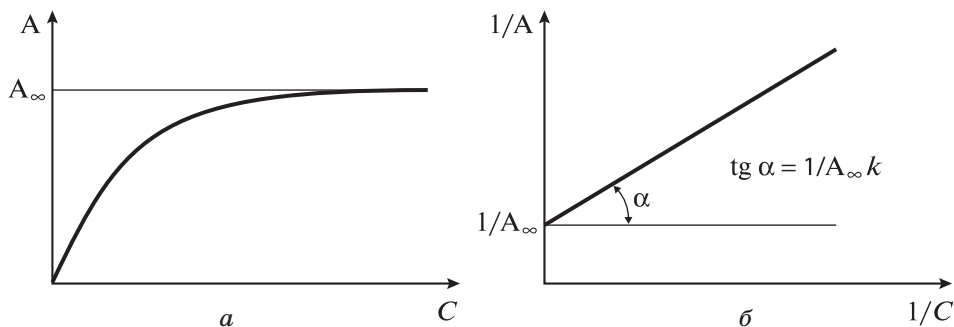


Рис. 4.18. Изотерма адсорбции Ленгмюра: *а* — в координатах  $A$ — $C$ ; *б* — в координатах  $1/A$ — $1/C$

Ленгмюровская модель адсорбции является полезной абстракцией, передающей важные черты явления. Однако положения, лежащие в её основе, в значительной степени идеализируют и упрощают действительную картину адсорбции. Поэтому она далеко не всегда оказывается справедливой.

В адсорбционной модели Фрейндлиха в основном используются те же положения, что и в теории Ленгмюра, кроме положения об однородности поверхности адсорбента. Предполагается, что на поверхности есть более и менее выгодные для адсорбции участки. В результате было получено следующее уравнение изотермы адсорбции:

$$A = KC^n, \quad (4.15)$$

где  $K$  и  $n$  — константы, зависящие от природы адсорбента и адсорбата.

Вид изотермы адсорбции Фрейндлиха в координатах  $A$ — $C$  представлен на рисунке 4.19, *а*.

Это уравнение приводится к линейному виду путём логарифмирования:

$$\lg A = \lg K + n \cdot \lg C \quad (4.16)$$

График, соответствующий уравнению (4.16), имеет вид восходящей прямой (рис. 4.19, *б*). По аналогии с первой моделью, если экспериментальные данные отложить в координатах  $\lg A$ — $\lg C$  и при этом они лягут на прямую, то это будет означать применимость модели Фрейндлиха для описания адсорбции в данном случае. Нахождение  $\operatorname{tg} \alpha$  и пересечения прямой с осью ординат позволит рассчитать  $K$  и  $n$ .

В любом случае при анализе результатов эксперимента надо учитывать, что экспериментальные данные могут иметь некоторый разброс значений из-за случайных ошибок.

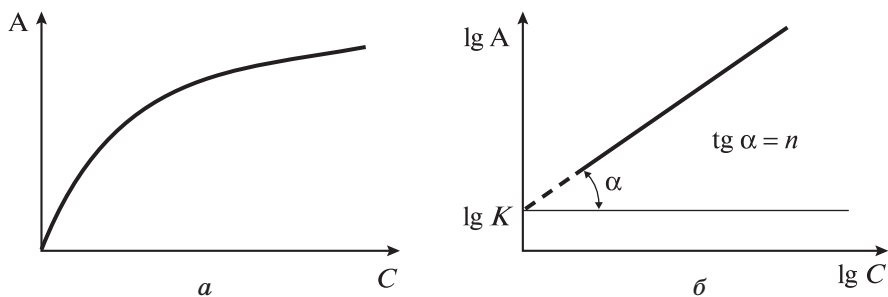


Рис. 4.19. Изотерма адсорбции Фрейндлиха: *а* — в координатах  $A$ — $C$ ; *б* — в координатах  $\lg A$ — $\lg C$

**Приборы и реактивы:** колбы конические объёмом 200 мл, 12 шт.; пипетки ёмкостью 5, 10, 25, 50 мл; мерные цилиндры на 10 и 100 мл; бюретка для титрования ёмкостью 25 мл; воронки химические, 6 шт.; фильтры бумажные, 6 шт.; штатив химический с лапкой; раствор уксусной кислоты, 0,4н; раствор едкого натра, 0,1н; дистиллированная вода; спиртовой раствор фенолфталеина; уголь активированный.

**Порядок выполнения**

1. В шести конических колбах ёмкостью 200 мл приготовьте растворы уксусной кислоты, разбавляя 0,4н раствор водой, в соответствии с данными, приведёнными в таблице 4.8.

*Таблица 4.8*

**Данные для приготовления растворов уксусной кислоты**

Номер колбы	Объём 0,4н раствора кислоты, мл	Объём дистиллированной воды, мл	Объём полученного раствора, мл	Нормальность полученного раствора, моль/л
1	3	97	100	0,0125
2	6	94	100	0,025
3	12	88	100	0,05
4	18	57	75	0,1
5	30	30	60	0,2
6	55	0	55	0,4

2. Точную концентрацию полученных растворов определите титрованием 0,1н раствором щёлочи в присутствии индикатора — фенолфталеина. Для этого в другие 6 конических колб ёмкостью по 200 мл отберите пипеткой следующие объёмы растворов: из колб № 1, 2 и 3 — по 50 мл, из колбы № 4 — 25 мл, из колбы № 5 — 10 мл и из колбы № 6 — 5 мл. В отобранные растворы добавьте по 2—3 капли индикатора и титруйте, по каплям добавляя из бюретки раствор щёлочи до появления устойчивой слабо-розовой окраски раствора. Объём раствора щёлочи, пошедшей на титрование каждой порции кислоты, занесите в таблицу 4.9.

3. В каждую колбу первой серии, в которой осталось по 50 мл раствора уксусной кислоты, вносите по 1 г активированного угля и периодически перемешивайте в течение 0,5 ч. Затем содержимое каждой колбы отфильтруйте, отбрасывая первые капли фильтратов.

4. Из фильтратов отберите порции для титрования: из колб № 1, 2, 3 и 4 — по 25 мл, из колбы № 5 — 10 мл и из колбы № 6—5 мл. Отобранные растворы также оттитруйте 0,1н раствором щёлочи. Результаты титрования занесите в таблицу 4.10.

### Обработка результатов

1. Исходные данные и результаты по определению концентрации уксусной кислоты до адсорбции:

- объём раствора уксусной кислоты  $V_{\text{кисл}}$ ;
- концентрация раствора щёлочи  $C_{\text{щёл}}$ ;
- объём раствора щёлочи, пошедшей на титрование ( $V_{\text{щёл}}$ ) занесите в таблицу 4.9.

Таблица 4.9

### Результаты эксперимента по определению исходных концентраций растворов уксусной кислоты

Исходные данные			Результаты	
Номер колбы	$V_{\text{кисл}}$ , мл	$C_{\text{щёл}}$ , моль/л	измерений	расчётов
			$V_{\text{щёл}}$ , мл	$C_{\text{кисл}}$ , моль/л
1	50,0	0,1		
2	50,0	0,1		
3	50,0	0,1		
4	25,0	0,1		
5	10,0	0,1		
6	5,0	0,1		

2. Вычислите содержание уксусной кислоты в исходных растворах на основе закона эквивалентов:

$$C_{\text{кисл}} \cdot V_{\text{кисл}} = C_{\text{щёл}} \cdot V_{\text{щёл}},$$

откуда

$$C_{\text{кисл}} = \frac{C_{\text{щёл}} \cdot V_{\text{щёл}}}{V_{\text{кисл}}} \quad (4.17)$$

Впишите результаты расчётов в таблицу 4.9.

3. Исходные данные, результаты измерений и расчётов по определению концентрации уксусной кислоты *после* адсорбции занесите в таблицу 4.10.

Таблица 4.10

## Результаты эксперимента по определению равновесных концентраций растворов уксусной кислоты

Исходные данные			Результаты	
			измерений	расчётов
Номер колбы	$V_{\text{кисл}}$ , мл	$C_{\text{щёл}}$ , моль/л	$V_{\text{щёл}}$ , мл	$C_{\text{кисл}}$ , моль/л
1	25,0	0,1		
2	25,0	0,1		
3	25,0	0,1		
4	25,0	0,1		
5	10,0	0,1		
6	5,0	0,1		

4. Равновесную концентрацию  $C_p$  растворов уксусной кислоты после адсорбции также рассчитайте по уравнению (4.17).

5. Адсорбцию уксусной кислоты активированным углём для каждого раствора рассчитайте по формуле

$$A = \frac{(C_{\text{кисл}} - C_p) \cdot V}{m},$$

где  $V$  — объём раствора уксусной кислоты, из которого проводилась адсорбция, л (в данном опыте 0,05 л);  $m$  — масса адсорбента, г (в данном опыте 1 г).

Таблица 4.11

## Результаты расчётов

Номер колбы	$C_p$	$A$	$1/C_p$	$1/A$	$\lg C_p$	$\lg A$
1						
2						
3						
4						
5						
6						

Полученные значения, а также результаты их обработки, необходимые для построения графиков, занесите в таблицу 4.11.

6. Постройте на миллиметровой бумаге изотерму адсорбции, откладывая по оси абсцисс равновесные концентрации  $C_p$ , а по оси ординат соответствующие им значения адсорбции  $A$ .

7. Для проверки применимости моделей адсорбции Ленгмюра или Фрейндлиха постройте изотермы адсорбции в координатах  $1/A - 1/C_p$  и  $\lg A - \lg C_p$ . Какой из графиков окажется более прямолинейным, та модель и будет наиболее подходящей для описания процесса адсорбции уксусной кислоты активированным углём.

8. По тангенсу угла наклона полученной прямой и её пересечению с осью ординат определите основные параметры выбранной модели адсорбции.

9. Сделайте выводы по результатам выполненной работы.

## §21

### Хроматография

Рождение хроматографии связано с именем русского биолога М. С. Цвета (1872—1920), доказавшего, что хлорофилл представляет собой не индивидуальное соединение, а смесь нескольких компонентов. Цвет провёл следующий опыт: в хроматографическую колонку, представляющую собой стеклянную трубку, заполненную толчёным мелом, он сверху налил спиртовую выдержку листьев растений, содержащую хлорофилл (рис. 4.20).

Верхний слой мела в трубке окрасился в зелёный цвет, получилось зелёное кольцо. Компоненты хлорофилла абсорбировались мелом, а этанол, слабо абсорбирующийся мелом, прошёл через мел и начал капать снизу из трубки. Затем в трубку был налит бензол. Он десорбировал ранее абсорбированные вещества и начал перемещать их со своим потоком вниз по колонке. При движении по колонке происходят многократные акты абсорбции и десорбции, приводящие к разделению компонентов смеси. Вещества, прочнее абсорбирующиеся, продвигаются по колонке медленнее, а вещества, слабее абсорбирующиеся мелом, — быстрее. В результате этого различные вещества, входящие в состав смеси, образуют отдельные кольца. Самое нижнее кольцо принадлежало веществу каротину — основному красителю в моркови, который с карбонатом кальция связывался наименее прочно. А ближе всего к входу колонки расположилось кольцо с «медлительными» молекулами хлорофилла, потому что

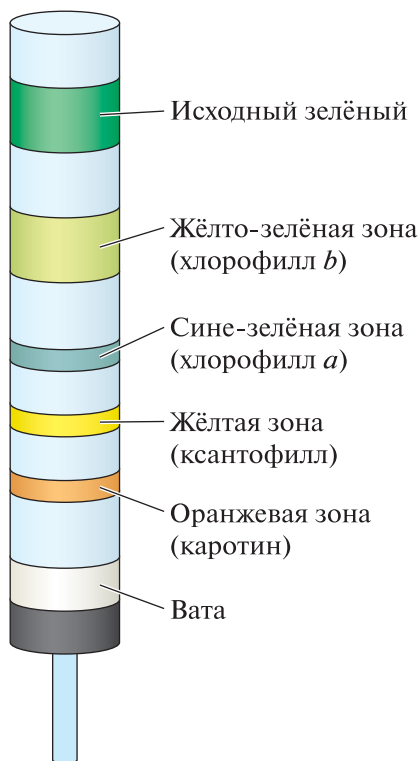


Рис. 4.20. Хроматография хлорофилла

они очень прочно удерживались карбонатом кальция.

Получив на колонке отдельные кольцевые зоны, Цвет осторожно выдавил содержимое колонки из стеклянной трубки, вырезал эти кольца и растворил вещества, абсорбированные на карбонате кальция. В результате он доказал, что хлорофилл не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь двух пигментов — жёлто-зелёного хлорофилла *b* и тёмно-зелёного хлорофилла *a*. Кроме того, в кольцах, окрашенных в жёлтый и оранжевый цвета, были обнаружены также другие растительные пигменты — ксантофиллы и каротин. Так был открыт метод, который позволил не только установить качественный состав веществ, входящих в состав смеси, но и определить количества этих веществ.

Этот метод Цвет назвал *хроматографией*, что в переводе с греческого означает «запись цвета». Символично, что предложенное М. С. Цветом

название метода увековечивает и фамилию самого изобретателя. Окрашенная картина, которая возникает при разделении компонентов, называется хроматограммой.

Открытие Цвета долго не находило практического применения. О нём вспомнили лишь незадолго до начала Второй мировой войны, в те годы, когда начал стремительно развиваться промышленный органический синтез. Для того чтобы освоить новые технологические процессы, было необходимо усилить контроль и за соблюдением технического регламента, и за составом продуктов производства. Так, быстрое развитие фармацевтической промышленности стало возможно только после того, как были разработаны методы анализа лекарственных препаратов на содержание даже очень малых примесей, ведь эти примеси вместе с лекарствами попадают в организм человека. Во время поисков надёжных методов анализа и

вспомнили о работах Цвета. Хроматография возродилась как метод разделения разнообразных смесей.

Современные хроматографические методы имеют большие возможности. Их используют для разделения сложных смесей неорганических и органических веществ, выделения из сложных смесей индивидуальных веществ (белков, углеводов, витаминов, ферментов, антибиотиков и др.), очистки индивидуальных веществ от примесей, концентрирования веществ из сильно разбавленных растворов, разделения изотопов редкоземельных элементов.

По сравнению с первыми работами Цвета методика хроматографии подвергалась усовершенствованию, но принцип разделения сохранился без существенных изменений. Сущность хроматографических методов анализа — распределение компонентов смесей между двумя несмешивающимися фазами — неподвижной (в опытах Цвета неподвижной фазой был карбонат кальция) и подвижной (у Цвета — бензол). В качестве неподвижной фазы используют твёрдое вещество или жидкость, нанесённую на твёрдый инертный носитель. Подвижной фазой служит газ или жидкость, которые содержат смесь разделяемых веществ (табл. 4.12).

Таблица 4.12

**Классификация хроматографических методов**

Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Название метода
Газ	Твёрдая фаза	Газовая твердофазная хроматография (ГТФ)
	Жидкость	Газовая жидкостная хроматография (ГЖФ)
Жидкость	Твёрдая фаза	Жидкостная твердофазная хроматография (ЖТФ)
	Жидкость	Жидкость-жидкостная хроматография (ЖЖФ)

Хроматографические методы широко используют для аналитических целей. При этом хроматография имеет ряд ценных преимуществ по сравнению с другими методами анализа:

- возможность анализа сложных смесей, содержащих несколько десятков веществ;
- малое количество: иногда требуется всего несколько микролитров смеси ( $1 \text{ мкл} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ л}$ );

- очень высокая чувствительность (предел обнаружения, т. е. минимальное количество вещества, которое может быть обнаружено, составляет  $10^{-9}$  г).

Хроматографические методы выделения и разделения разнообразных веществ осуществлены также в крупных промышленных масштабах. Размеры современных хроматографических колонок и их оформление меняются в очень широких пределах, их диаметр составляет от 2—3 до 150 мм, а длина — от 3 до 150 см. Колонки могут быть стеклянные или металлические.

В современной колоночной хроматографии, как правило, не извлекают из колонки твёрдую фазу, а пропускают растворитель до тех пор, пока отдельные вещества не выйдут один за другим из колонки.

Каждый компонент регистрируется непосредственно на выходе из колонки с помощью автоматического детектора, определяющего концентрацию выходящего вещества. В результате получают график общего вида, представленный на рисунке 4.21, называемый хроматограммой.

Каждый пик на хроматограмме соответствует отдельному компоненту смеси, площадь каждого пика характеризует количество данного компонента в смеси. На хроматограмме по горизонтальной оси откладывается объём растворителя (подвижной фазы), пропущенного через колонку, а по вертикальной оси — концентрация вещества на выходе из колонки.

Кроме колоночной хроматографии, разработаны другие варианты этого метода. Хроматографическое разделение можно проводить на

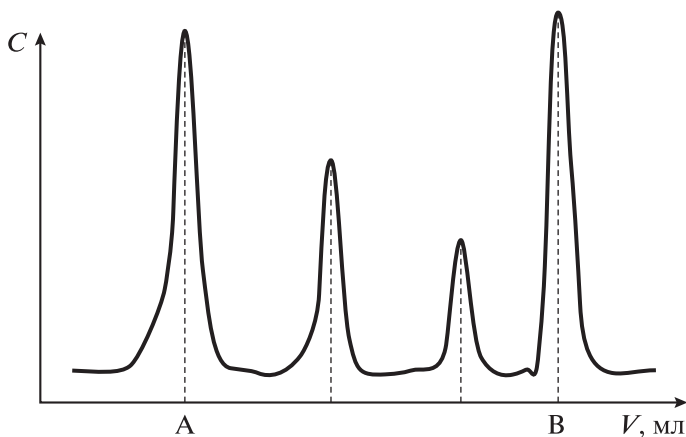


Рис. 4.21. Хроматограмма

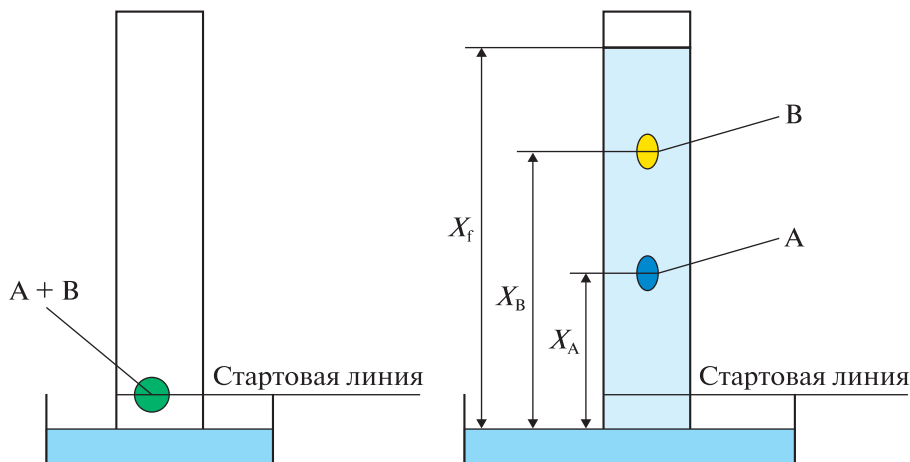


Рис. 4.22. Схема бумажной хроматографии

листках специальной фильтровальной бумаги — бумажная хроматография (БХ) — или на пластинах с нанесённым тонким слоем абсорбента — тонкослойная хроматография (ТСХ). При этом методика проведения разделения несколько иная.

На рисунке 4.22 показана схема одного из вариантов бумажной хроматографии — «восходящей хроматографии».

На стартовую линию полоски хроматографической бумаги наносят каплю раствора смеси веществ (A + B). Нижний край полоски бумаги погружают в растворитель (систему растворителей). За счёт капиллярных явлений растворитель начинает подниматься по полоске бумаги, увлекая за собой растворённые вещества. Так же как и при колоночной хроматографии, при движении частиц растворённых веществ по бумаге происходят многократные акты адсорбции и десорбции, приводящие к разделению компонентов смеси. Когда фронт растворителя почти достигнет верхнего края полоски бумаги, компоненты исходной смеси при правильно избранной системе растворителей разделятся на ряд пятен. Каждое пятно соответствует отдельному веществу. Если компонент смеси не имеет окраски, то бумагу обрабатывают специально подобранным реагентом, образующим с данным компонентом окрашенное соединение.

Те вещества, которые хорошо растворяются в неподвижной фазе, двигаются медленнее и будут располагаться ближе к стартовой линии ( $X_A$ ), а компоненты, мало растворимые в неподвижной жидкой фазе, уйдут дальше от стартовой линии ( $X_B$ ). Подвижная фаза дви-

жется быстрее всех компонентов, она продвинется ещё дальше ( $X_f$ ). Параметром, используемым для идентификации анализируемого вещества, служит  $R_f$ , являющийся отношением расстояния, пройденного зоной компонента ( $X_A$  или  $X_B$ ), к расстоянию, пройденному за это время растворителем ( $X_f$ ) (см. рис. 4.22).

$$R_f(A) = \frac{X_A}{X_f} \quad R_f(B) = \frac{X_B}{X_f}$$

При соблюдении постоянства условий опыта коэффициент  $R_f$  определяется в основном природой вещества, параметрами бумаги или хроматографической пластины и свойствами растворителей, и его используют для идентификации компонентов смеси. В справочниках по хроматографическому анализу приводятся параметры  $R_f$  различных веществ для различных типов хроматографической бумаги и систем растворителей. Иногда применяют эталонные растворы определяемых веществ.



### Контрольные вопросы и упражнения

1. Сформулируйте определение хроматографии.
2. На основе рисунка 4.21 определите, какой из компонентов — А или В — прочнее адсорбируется в хроматографической колонке.
3. Одним из способов удаления жирных пятен с тканей является обработка пятна растворителем (бензин, уайт-спирит и т. п.). Для поглощения растворившегося жира с обратной стороны ткани подкладывают фильтровальную бумагу. Обработку рекомендуется начинать с периметра пятна, постепенно продвигаясь к его центру. Почему нежелательно вести обработку от центра пятна? Как это можно связать с хроматографией?

#### Домашний эксперимент

Вырежьте из фильтровальной бумаги (промокательной бумаги, салфетки) полоску шириной в 2—3 см и на одном из её концов, примерно в сантиметре от края, проведите чернилами чёрточку. На другом конце полоски проткните отверстие, вставьте в него палочку или карандаш и положите на края стакана так, чтобы полоска оказалась внутри стакана, но не задевала за стенки и не доставала до дна. Очень осторожно, чтобы брызги не попали на бумажную полоску, налейте по стенке стакана воды так, чтобы вода касалась нижнего края полоски. Подождите, пока вода поднимется почти до самого верха, после чего выньте полоску из стакана и дайте ей высохнуть. Испытайте чернила разных цветов. Попробуйте вместо воды использовать столовый уксус (3%-ный раствор уксусной кислоты), нашатырный спирт (разбавленный раствор аммиака). Полученные хроматограммы вклейте в тетрадь.

ДЕЛАЕМ ВЫВОД

- **Хроматография** — метод разделения, основанный на распределении компонентов смесей между двумя несмешивающимися фазами — неподвижной и подвижной.

## Практическая работа № 10. Обнаружение катионов $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ с помощью бумажной хроматографии

**Цель работы:** овладение навыками хроматографического анализа, обнаружение некоторых катионов с помощью бумажной хроматографии.

**Сущность работы.** Бумажную хроматографию можно назвать жидкостно-жидкостной распределительной хроматографией. В основе разделения компонентов смеси лежит различие в коэффициентах их распределения между двумя несмешивающимися жидкостями. В этом варианте хроматографии используется специальная бумага, способная удержать в своих порах значительные количества жидкости — неподвижной фазы.

Выпускаемая промышленностью бумага для хроматографии состоит из пучков волокон целлюлозы, в которых содержится незначительное количество связанной воды, в то время как в промежутках между ними находится до 20 % воды, которая, собственно, и играет роль неподвижной жидкой фазы. В качестве подвижной жидкой фазы используют органические растворители, смешанные с водой или водными растворами электролитов. *Следует иметь в виду, что добавляемая к растворителям минеральная кислота должна иметь тот же анион, что и анион хроматографируемого соединения, так как иначе может произойти размывание зон.*

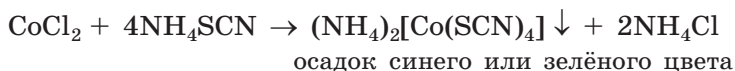
Для получения хроматограмм по механизму распределительной бумажной хроматографии берётся полоска специальной бумаги, на нижнюю стартовую линию (см. рис. 4.22) наносится капля анализируемой смеси. Часто пользуются методом «свидетелей», когда рядом с пятном анализируемого раствора на линию старта наносят пятно раствора того вещества, наличие которого хотят проверить. Сравнение продвижения обоих пятен позволяет сделать вывод о наличии или отсутствии данного вещества в анализируемом растворе.

В некоторых случаях анализируемые растворы не имеют окраски, поэтому продвижение компонентов раствора по бумаге незаметно.

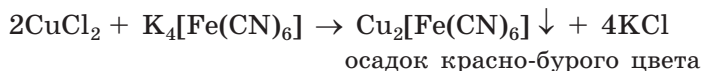
В этом случае используют специальные проявители, т. е. вещества, которые при взаимодействии с тем или иным компонентом анализируемого раствора дают характерную окраску. Появление или отсутствие такой окраски также позволяет сделать вывод о наличии или отсутствии искомого вещества в растворе. При этом параметр  $R_f$  играет второстепенную роль и может не определяться. Различают следующие виды хроматограмм: восходящую (см. рис. 4.22), нисходящую (растворитель подаётся сверху), горизонтальную или радиальную (растворитель — подвижная фаза (рис. 4.23) — подводится к центру бумажного диска, куда нанесена капля анализируемого раствора). В данной работе предлагается использовать именно этот вариант хроматографического анализа.

Для обнаружения указанных в названии работы катионов используют следующие реагенты:

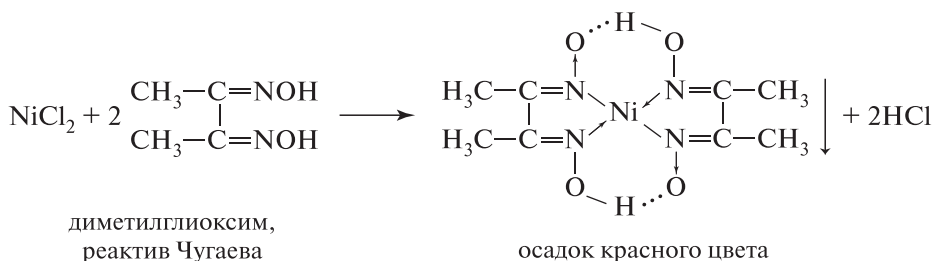
- 1)  $\text{NH}_4\text{SCN}$  — для обнаружения ионов кобальта(II)



- 2)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — для обнаружения меди(II)



- 3) Диметилглиоксим — для обнаружения никеля(II)



**Приборы и реактивы:** чашки Петри, 2 шт.; диск фильтровальной бумаги с пришитым к центру диска «фитильком» — кусочком другого диска фильтровальной бумаги, немного «собранным» в небольшую «ножку стола», 1 шт.; пипетка, 1 шт.; капилляры, 3 шт.; анализируемый раствор, предположительно содержащий ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ; растворы проявителей: насыщенный раствор роданида аммония ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) и ацетон; 1%-ный спиртовой раствор диметилглиоксима; раствор жёлтой кровяной соли ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ); электрическая плитка; растворитель — смесь ацетона и 2М раствора соляной кислоты, взятых в отношении 7 : 1.

### Порядок выполнения

1. В центр бумажного диска с пришитым в середине «фитильком» нанесите каплю анализируемого раствора и подсушите получившееся пятно над плиткой. **(Высушивание проводите в вытяжном шкафу!)** Если концентрация ионов в растворе мала, нанесите на высушенное пятно ещё одну каплю раствора и снова подсушите.

2. Поместите диск в чашку Петри, опустив «фитилёк» в растворитель, закройте бумагу другой чашкой Петри. Время хроматографирования — до 30 мин. По прошествии этого времени бумажный диск высушите (над плиткой). Разделяемые ионы должны располагаться вокруг центра диска кольцами разного диаметра (см. рис. 4.23).

3. Для проявления хроматограммы проведите капиллярами с растворами проявителей из центра диска по радиусу. Можно разрезать диск на секторы и обработать каждый сектор одним реагентом.

При выполнении реакции на кобальт учтите, что комплекс  $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  неустойчив. Поэтому вводите большой избыток реагента. Для проявления зоны, содержащей кобальт, на участок хроматографической бумаги нанесите каплю насыщенного раствора роданида аммония и каплю ацетона. Образуется пятно синего цвета.

Ион меди можно обнаружить по размытой красно-бурой полосе, появляющейся при обработке раствором  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

4. Сделайте вывод об обнаруженных в анализируемом растворе ионах. К отчёту приложите полученную хроматограмму.

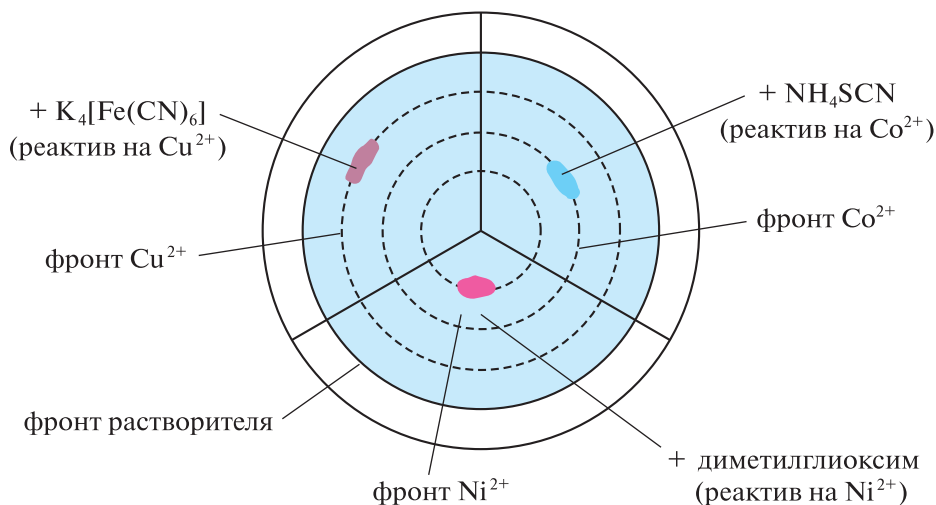


Рис. 4.23. Радиальная хроматограмма

## Ответы к расчётным задачам

- § 1. 5.  $2,41 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3$ ; 580 К; 6,02 кДж.  
§ 2. 4. 160,7 кДж. 8. 13,3 кДж.  
§ 3. 5. -495,2 кДж.  
§ 4. 6.  $\Delta_r H_{750}^0 \text{ точн} = -107,27 \text{ кДж}$ ;  $\Delta_r H_{750}^0 \text{ пригл} = -112,40 \text{ кДж}$ ;  
 $\eta_{\text{абс}} = 5,13 \text{ кДж}$ ;  $\eta_{\text{отн}} = 4,8 \%$ .  
§ 5. 3. 64; 20; 15; 6. 4. 7,5 ч; 22,5 мин.  
§ 6. 4. -1004,8 кДж. 5.  $\Delta_r G = -55,3 \text{ кДж}$ .  
§ 8. 6. а)  $3,33 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$ ; б)  $2,26 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$ ; в)  $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$ ; 7.  $w_{\text{ср}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$ .  
§ 9. 6. 2720 лет.  
§ 10. 3.  $n = 1$ ;  $k = 2,0 \text{ мин}^{-1}$ ;  $\tau_{1/2} = 0,35 \text{ мин}$ .  
§ 11. 2.  $39,9^\circ$ . 3.  $1,02 \cdot 10^3 - 1,05 \cdot 10^6 \text{ раз}$ . 6.  $E_a = 197,4 \text{ кДж}/\text{моль}$ ;  
 $k_3 = 0,10560 \text{ с}^{-1}$ .  
§ 12. 5. В 65 тыс. раз. 6. 81,5 кДж/моль.  
§ 14. 3.  $K_p = 3,16$ . 5.  $K_p = 2,66 \cdot 10^4$ ;  $K_c = 3,88 \cdot 10^8$ ;  $K_X = 2,66 \cdot 10^4$ .  
§ 15. 1.  $\Delta_r G_{298} = -14,4 \text{ кДж}$ . 2.  $[\text{CO}_2] = 3,49$ ,  $[\text{CO}] = 0,35 \text{ моль}/\text{л}$ .  
§ 16. 7. 0,03 г. 8. 0,073 Дж/м<sup>2</sup>. 9. Уменьшилось в 1,2 раза.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия: учебник / А. А. Гуров, Ф. З. Бадаев, Л. П. Овчаренко, В. Н. Шаповал. —3-е изд., испр. —М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008.
2. *Ерёмин В. В.* Теоретическая и математическая химия для школьников. Подготовка к химическим олимпиадам / В. В. Ерёмин. —М.: МЦНМО, 2007.
3. Физика: учеб. для 10 кл. с углубл. изучением физики / О. Ф. Кабардин, В. А. Орлов, Э. Е. Эвенчик и др.; под ред. А. А. Пинского, О. Ф. Кабардина. —М.: Просвещение, 2004.
4. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии: учеб. для вузов / Д. А. Фридрихсберг. —Л.: Химия, 1984.
5. *Габриелян О. С.* Поверхностные явления. 10—11 кл.: учеб. пособие / О. С. Габриелян, В. А. Белоногов, Г. У. Белоногова. —М.: Дрофа, 2008.
6. *Буданов В. В.* Химическая термодинамика: учеб. пособие / В. В. Буданов, А. И. Максимов; под ред. О. И. Койфмана. —М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.
7. *Хмельницкий Р. А.* Физическая и коллоидная химия: учеб для с.-х. спец. вузов / Р. А. Хмельницкий. —М.: Высшая школа, 1988.
8. *Романовский Б. В.* Основы химической кинетики / Б. В. Романовский. —М.: Экзамен, 2006.
9. *Юдин А. М.* Химия для вас / А. М. Юдин, В. Н. Сучков, Ю. А. Коростелин. —М.: Химия, 1986.

10. *Харлампович Г. Д.* Многоликая химия: кн. для учащихся / Г. Д. Харлампович, А. С. Семенов, В. А. Попов. —М.: Просвещение, 1992.
11. *Лейстнер Л.* Химия в криминалистике: пер. с венг. / Л. Лейстнер, П. Буйташ. —М.: Мир, 1990.
12. *Кузьменко Н. Е.* 2500 задач по химии с решениями для поступающих в вузы: учеб. пособие / Н. Е. Кузьменко, В. В. Ерёмин. —М.: Экзамен, 2006.
13. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. —М.: Мир, 1979.
14. *Ерёмин В. В.* Задачи по физической химии: учеб. пособие / В. В. Ерёмин, С. И. Каргов, И. А. Успенская и др.— М.: Экзамен, 2003.
15. *Гегузин Я. Е.* Пузыри / Я. Е. Гегузин. — М.: Наука, 1985. —(Библиотечка «Квант». Вып. 46).
16. *Хомченко Г. П.* Демонстрационный эксперимент по химии: пособие для учителей / Г. П. Хомченко, Ф. П. Платонов, И. Н. Чертков. —М.: Просвещение, 1978.
17. *Артеменко А. И.* Удивительный мир органической химии / А. И. Артеменко. —М.: Дрофа, 2004.
18. *Айвазов Б. В.* Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции: учеб. пособие для институтов / Б. В. Айвазов. — М.: Высшая школа, 1973.
19. *Орлов Д. Л.* Как правильно выбрать клей и приклеить / Д. Л. Орлов. —М.: Издательский дом «Додека-XXI», 2003.
20. *Трифонов Д. Н.* Открытие адсорбции из растворов / Д. Н. Трифонов, Т. Е. Ловиц // Химия в школе. — 1997. — №1.
21. *Храмов В. А.* Хроматографический анализ красителей / В. А. Храмов, Н. В. Папичев, Л. И Штепа // Химия в школе. — 2004. — №2.
22. *Ласич Д.* Пузырьки успеха / Д. Ласич, А. Омельченко, Л. Сечин // Химия и жизнь. — 1993. — №3.
23. *Станцо В.* Адские силы адгезии / В. Станцо // Химия и жизнь. — 1983. — №12.
24. *Евдокимов Ю. М.* Как прочнее клеить: рекомендует живая природа / Ю. М. Евдокимов // Химия и жизнь. — 1983. — №3.
25. *Раков Э. Г.* Ходить и бегать, как геккон /Э. Г. Раков // «Химия», приложение к газете «Первое сентября». — 2006. — №12.
26. *Попадич И. А.* Аналитическая химия: учеб. пособие для техникумов / И. А. Попадич, С. Е. Траубенберг, Н. В. Остащенко, Ф. А. Лысюк. —М.: Химия, 1989.
27. *Кривич М.* Модель хорошей краски / М. Кривич, О. Ольгин // Химия и жизнь. — 1982. — №9.
28. *Ермилов П. И.* Наука о пигментах и красках / П. И. Ермилов // Химия и жизнь. — 1993. — №6.

# Оглавление

Введение.....	3
<b>Глава 1. Химическая термодинамика .....</b>	<b>4</b>
§ 1. Первый закон (начало) термодинамики .....	5
§ 2. Термохимия. Закон Гесса .....	12
§ 3. Следствия из закона Гесса.....	19
§ 4. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа.....	25
Практическая работа № 1. Калориметрия .....	29
§ 5. Второй закон (начало) термодинамики. Энтропия.....	39
§ 6. Определение возможности и предела протекания процесса. Энергия Гиббса, энергия Гельмгольца.....	48
§ 7. Зависимость энтропии и энергии Гиббса от температуры.....	55
<b>Глава 2. Химическая кинетика .....</b>	<b>59</b>
§ 8. Скорость химической реакции и факторы, влияющие на неё...	60
§ 9. Зависимость скорости реакции от концентрации .....	65
§ 10. Методы определения кинетического порядка реакции.....	71
Практическая работа № 2. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагентов .....	78
§ 11. Зависимость скорости реакции от температуры .....	81
Практическая работа № 3. Зависимость скорости реакции от температуры .....	87
§ 12. Каталитические реакции.....	90
Практическая работа № 4. Каталитические реакции .....	96
<b>Глава 3. Химическое равновесие .....</b>	<b>104</b>
§ 13. Обратимые и необратимые химические реакции. Виды химического равновесия.....	—
§ 14. Закон действующих масс. Константы равновесия .....	108
§ 15. Влияние различных факторов на состояние равновесия .....	115
Практическая работа № 5. Химическое равновесие .....	125
<b>Глава 4. Поверхностные явления .....</b>	<b>132</b>
§ 16. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение .....	—
Практическая работа № 6. Измерение поверхностного натяжения жидкостей .....	136
§ 17. Смачивание и несмачивание. Растекание .....	139
§ 18. Когезия и адгезия .....	145
§ 19. Адсорбция. Адсорбция на поверхности жидкости .....	153
Практическая работа № 7. Сравнение поверхностной активности растворов веществ одного гомологического ряда .....	160
Практическая работа № 8. Сравнение эффективности моющих средств .....	164
§ 20. Адсорбция на поверхности твёрдых тел .....	169
Практическая работа № 9. Адсорбция уксусной кислоты активированным углём .....	175
§ 21. Хроматография .....	181
Практическая работа № 10. Обнаружение катионов $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ с помощью бумажной хроматографии .....	187
Ответы к расчётным задачам .....	190
Список литературы .....	—



Серия обеспечивает поддержку успешного профильного обучения и профессионального самоопределения старшекласников.

Пособия серии могут использоваться как при реализации учебного плана технологического, естественно-научного, социально-экономического, гуманитарного, универсального профилей на уровне среднего общего образования, так и в рамках внеурочной деятельности.

- Разработаны научными сотрудниками вузов совместно с учителями-практиками, имеющими опыт работы в профильных классах.
- Обеспечивают мотивированное углублённое изучение отдельных разделов профильных учебных предметов, не входящих в обязательную программу.
- Знакомят старшекласников со спецификой видов деятельности, которые будут для них ведущими с точки зрения профессиональной перспективы.
- Помогают в построении индивидуальной образовательной траектории, в решении вопроса о выборе будущей профессии.

В серии «ПРОФИЛЬНАЯ ШКОЛА»:

- Сборник рабочих программ
- **Физическая химия**
- Биохимия
- Биотехнология
- Основы нанотехнологий
- Ядерная физика
- Прикладная механика
- Основы системного анализа
- Математическое моделирование
- Медицинская статистика
- Экологическая безопасность.  
Школьный экологический мониторинг. Практикум
- Оказание первой помощи
- Основы практической медицины
- Индивидуальный проект
- Основы фармакологии
- Основы компьютерной анимации
- Латинский язык для медицинских классов
- Финансовая грамотность. Цифровой мир\*
- Интернет-предпринимательство\*

\* Можно использовать вариативно: как элективный профильный курс и во внеурочной деятельности.

Полный ассортимент продукции издательства

«Просвещение» вы можете приобрести

в официальном интернет-магазине [shop.prosv.ru](http://shop.prosv.ru):

- низкие цены;
- оперативная доставка по всей России;
- защита от подделок;
- привилегии постоянным покупателям;
- разнообразные акции в течение всего года.



ПРОСВЕЩЕНИЕ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО

[www.prosv.ru](http://www.prosv.ru)

ISBN 978-5-09-084735-3



9 785090 847353