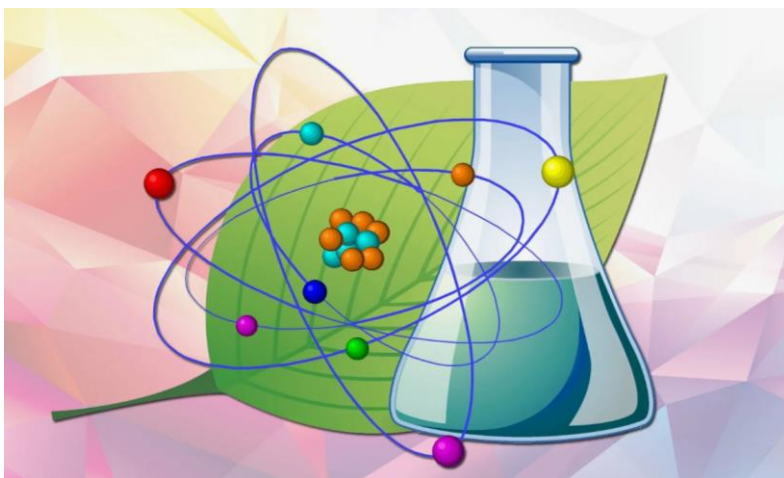


**Е. Ю. ОБРАЗЦОВА, А. В. РУХОВ**

# **ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**



**Тамбов  
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
2023**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Тамбовский государственный технический университет»**

**Е. Ю. ОБРАЗЦОВА, А. В. РУХОВ**

# **ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Утверждено Ученым советом университета  
в качестве учебного пособия  
для студентов 2, 3 курсов, обучающихся по направлениям  
18.03.01 «Химическая технология», 28.03.02 «Наноинженерия»

*Учебное электронное издание*



---

Тамбов  
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
2023

УДК 541.1  
ББК Г5/6  
О23

Рецензенты:

Доктор химических наук,  
главный научный сотрудник ФГБНУ «ВНИИТиН»  
*Л. Г. Князева*

Кандидат химических наук, доцент кафедры  
«Природопользование и защита окружающей среды»  
ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
*И. В. Якунина*

**Образцова, Е. Ю.**

О23 Основы физической химии [Электронный ресурс]: учебное пособие / Е. Ю. Образцова, А. В. Рухов. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2023. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Системные требования : ПК не ниже класса Pentium II ; CD-ROM-дисковод ; 2,0 Mb ; RAM ; Windows 95/98/XP ; мышь. – Загл. с экрана.  
ISBN 978-5-8265-2718-4

Изложены основные теоретические положения и понятия химической термодинамики, термохимии, химической кинетики.

Предназначено для студентов 2, 3 курсов, обучающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 28.03.02 «Наноинженерия».

УДК 541.1  
ББК Г5/6

*Все права на размножение и распространение в любой форме остаются за разработчиком.  
Нелегальное копирование и использование данного продукта запрещено.*

**ISBN 978-5-8265-2718-4** © Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»), 2023

## ВВЕДЕНИЕ

---

Физическая химия – это наука, устанавливающая связь между физическими и химическими явлениями, между физическими и химическими свойствами веществ. В 1752 – 1753 годах М. В. Ломоносов впервые читал для студентов курс «Введение в истинную физическую химию». Он так определил предмет и задачи этой науки: «физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях». Это определение М. В. Ломоносова справедливо и сегодня.

Физическая химия рассматривает общие закономерности химических превращений, позволяющие предсказывать направление и конечный результат химической реакции, влияние температуры и давления на скорость процесса и на смещение равновесия.

В развитие физической химии неоценимый вклад внесли: М. Фарадей, Г. И. Гесс, Г. Гельмгольц, Дж. Гиббс, Ле Шателье, Я. Вантгофф, С. Аррениус, Д. И. Менделеев, Н. Н. Семенов и многие другие отечественные и иностранные учёные [9 – 11].

Успешное освоение данной дисциплины невозможно без предварительного изучения студентами математики (дифференциальное и интегральное исчисление, дифференциальные уравнения, методы математической физики), физики, химии (общая, неорганическая и органическая) и материаловедения.

# 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

## 1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Скоростью химической реакции называют число элементарных актов химической реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности (для гетерогенных реакций).

Как правило, для изучения кинетических закономерностей протекания той или иной реакции строят **кинетические кривые**, которые показывают зависимость концентрации исходных веществ, а также продуктов реакции от времени

На рисунке 1 приведена кинетическая кривая реакции – за некоторый промежуток времени от  $\tau_1$  до  $\tau_2$  происходит уменьшение концентрации исходного вещества от  $C_1$  до  $C_2$ .

При этом скорость реакции в какой-либо промежуток времени можно найти как соотношение изменения концентрации к определенному промежутку времени

$$V = \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}.$$

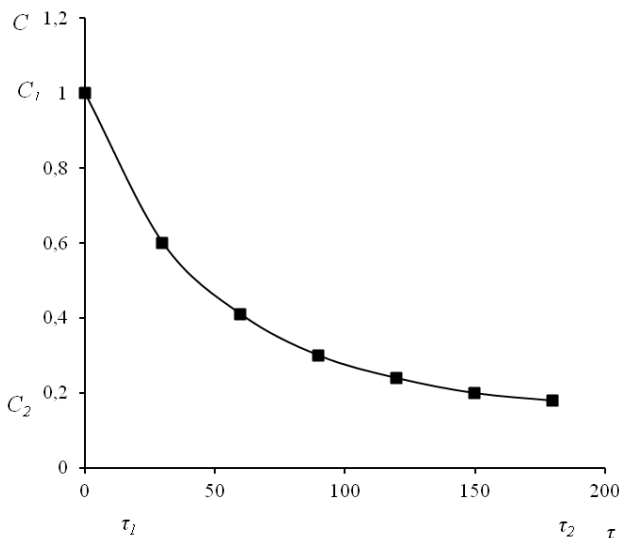


Рис. 1. Кинетическая кривая по исходным веществам

При этом, если говорить о продуктах реакции за это промежуток времени их концентрация будет расти.

Скорость реакции является положительной величиной. Поэтому, если требуется записать выражение для скорости реакции исходных веществ, то перед уравнением в правой части следует ставить знак плюс. И напротив, если необходимо определить и записать выражение для скорости реакции продуктов – ставят знак минус. Тогда уравнение в общем виде для исходных веществ и продуктов реакции будет иметь следующий вид:

$$V = \pm \frac{C_1 - C_2}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}.$$

Так как со временем в результате прохождения реакции концентрации исходных веществ непрерывно изменяются, то следовательно изменяется и скорость реакции, в определенные отрезки времени она будет различной.

Если говорить о средней скорости реакции, то она тем ближе к истинной скорости чем на меньшем промежутке времени  $\tau$  были зафиксированы изменения концентрации. Тогда в этом случае, за бесконечно малый промежуток времени  $dt$  концентрация также поменяется на бесконечно малое значение  $dC$ .

*Таким образом, мгновенную скорость реакции можно представить как первую производную концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции во времени*

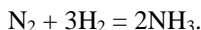
$$V = \pm \frac{dC}{dt}.$$

Размерностью скорости реакции будет моль/л·с.

При описании кинетики химической реакции необходимо указывать тот реагент, скорость расщедования или образования которого определяется.

Приведем несколько примеров:

1) реакция синтеза аммиака



Исходя и уравнения видно, что в реакцию вступает 1 моль  $N_2$ , 3 моль  $H_2$  и при этом образуется 2 моль  $NH_3$ , таким образом скорость реакции по каждому из веществ будет различной. При этом если в выражение скорости реакции для каждого из участников ввести его стехиометрический коэффициент, то скорости реакции можно приравнять. В этом случае мы получим следующее выражения для вычисления скорости реакции по каждому из реагентов:

$$V = -\frac{dC_{N_2}}{d\tau} = -\frac{1}{3} \frac{dC_{H_2}}{d\tau} = \frac{1}{2} \frac{dC_{NH_3}}{d\tau}.$$

2) реакция получения формальдегида



$$V = -\frac{1}{2} \frac{dC_{CH_4}}{d\tau} = -\frac{1}{3} \frac{dC_{O_2}}{d\tau} = \frac{1}{2} \frac{dC_{HCOOH}}{d\tau} = \frac{1}{2} \frac{dC_{H_2O}}{d\tau}.$$

На скорость реакции оказывают влияние различные факторы – концентрация, температура, катализаторы, природа реагирующих веществ.

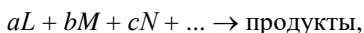
## 1.2. ЗАВИСМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Для любой реакции, при условии, что внешние факторы (температура и давление) не меняются, ее скорость будет напрямую зависеть от концентрации реагирующих веществ.

Данная закономерность описывается *основным постулатом химической кинетики Гульдберга и Вааге*.

*В каждый момент времени скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени.*

Предположим, есть некоторая реакция



тогда скорость ее, согласно уравнению Гульдберга и Вааге, можно выразить как произведение концентрации веществ  $L, M, N$  в степени их стехиометрических коэффициентов.

$$V = kC_L^a \cdot C_M^b \cdot C_N^c \cdot \dots$$

Показатели степеней  $a, b, c \dots$  называются *порядком реакции по веществам  $L, M, N, \dots$* , а их суммарное значение  $n = a + b + c \dots$  называется *общим порядком реакции* или молекулярностью, в общем виде, где  $k$  – *константа скорости* реакции.

Для каждой конкретной реакции константы скорости имеют свое определенное значение, причем, зависят от температуры.

Как правило, порядок реакции не всегда совпадает с суммой стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции (т.е.  $n_1 \neq a, n_2 \neq b$  и т.д.).

К примеру, для двух реакций, подобных между собой, имеющих одинаковые стехиометрические уравнения, выведены совершенно различные кинетические уравнения:

$$\text{для реакции } \text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI} \quad V = \frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = kC_{\text{H}_2}C_{\text{I}_2};$$

$$\text{для реакции } \text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr} \quad V = \frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{kC_{\text{H}_2}\sqrt{c_{\text{Br}_2}}}{1 + k\frac{C_{\text{HBr}}}{C_{\text{Br}_2}}}.$$

Подобное различие связано с координально отличающимися механизмами протекания вышеуказанных реакций.

Многие химические реакции протекают в несколько стадий, которые имеют различные скорости, в результате этого стехиометрическое уравнение представляет собой сумму всех элементарных стадий, а *общая скорость реакции определяется скоростью наиболее медленной стадии (лимитирующей реакции)*.

Таким образом, порядок реакции напрямую зависит от сложности реакции.

Если говорят, что **реакция простая и необратимая** – то ее стехиометрическое уравнение полностью передает механизм процесса, при этом стехиометрические коэффициенты точно будут совпадать с порядком по реагентам, а молекулярность реакции – с кинетическим порядком. Реакции бывают нулевого, первого, второго, третьего, дробного.

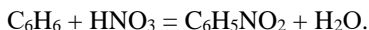
**Реакции нулевого порядка.** К реакциям нулевого порядка, как правило, относят такие химические превращения, скорость которых не зависит от концентрации веществ вступающих в химическое взаимодействие или когда некоторый реагент А взят в очень большом избытке и его концентрация не влияет на скорость реакции.

Для все рассмотренных случаев условимся: в начальный момент времени концентрацию вещества А будем обозначать как  $C_A^0$ , а концентрацию в текущий момент времени обозначим  $C_A$ , при этом  $C_A^0 - x = C_A$ ,  $\tau = 0 \cdot C_A^0$ ,  $\tau > 0 \cdot C_A^0 - x = C_A$ .

Пример реакции:

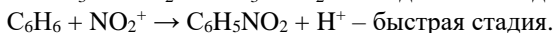
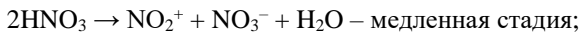
1) реакция образования нитробензола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ .

В данной реакции бензол взаимодействует с большим избытком  $\text{HNO}_3$  и его концентрация не влияет на общую скорость реакции

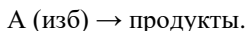




Механизм этой реакции можно описать следующим образом:



В общем виде эти реакции можно записать как



Выражение для скорости реакции нулевого порядка по закону действующих масс имеет вид

$$V = k_0 C_A = k_0; \quad -\frac{dC_A}{d\tau} = k_0.$$

Так как концентрация вещества А взята в большом избытке, то примем, что  $C_A = \text{const}$ .

Разделим переменные и возьмем определенный интеграл

$$-dC_A = k_0 d\tau; \quad -\int_{C_A^0}^{C_A} dC_A = \int_0^{\tau} k_0 d\tau; \quad -C_A + C_A^0 = k_0 \tau; \quad C_A^0 - C_A = k_0 \tau.$$

**1. Решим прямую кинетическую задачу** и получим зависимость концентрации вещества А от времени

$$C_A = C_A^0 - k_0 \tau.$$

По результатам данной кинетической задачи можно рассчитать мгновенные скорости реакции в определенный момент времени.

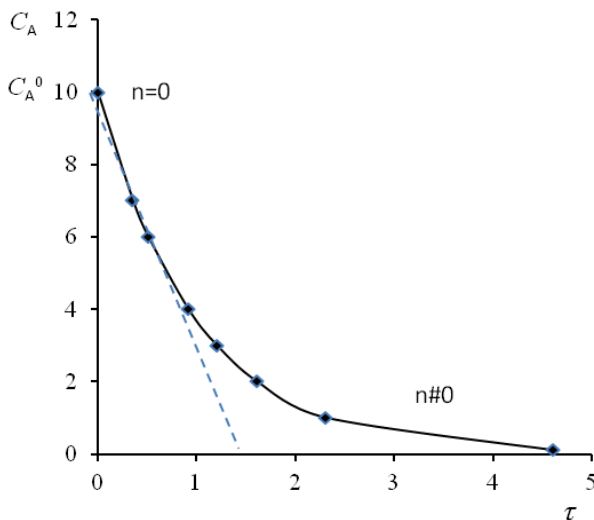


Рис. 2. Зависимость концентрации вещества  $C_A$  от времени

**2. Решим обратную кинетическую задачу** – получим зависимость константы скорости реакции от экспериментальных кинетических данных. Таким образом, можно определить константу скорости реакции двумя способами:

а) аналитический способ определения порядка реакции: преобразуем выражение

$$C_A^0 - C_A = k_0 \tau$$

и выразим константу скорости  $k_0$

$$k_0 = \frac{1}{\tau} (C_A^0 - C_A).$$

Тогда размерность для константы скорости нулевого порядка будет иметь вид: время<sup>-1</sup>·конц, моль/л·с.

**Замечание:** значение константы скорости зависит от размерности, в которой выражено не только время, но и концентрация. Поэтому в реакциях нулевого порядка нельзя при расчетах заменять концентрацию на пропорциональные ей величины.

б) графический способ определения константы скорости реакции

$$C_A = C_A^0 - k_0 \tau.$$

Если построить график в координатах  $C_A - \tau$  можно определить константу скорости реакции графическим методом. Тангенс угла наклона кинетической кривой будет равен константе скорости реакции. Отрезок, отсекаемый по оси  $y$ , будет равен  $C_A^0$ .

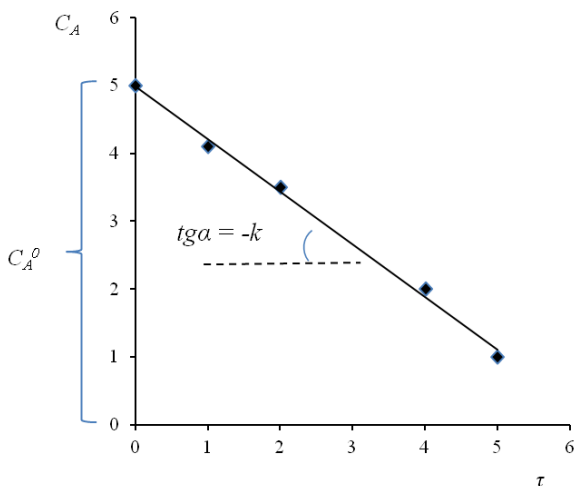
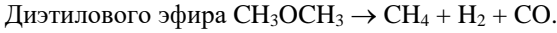
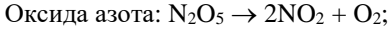


Рис. 3. График в координатах  $C_A - \tau$

**Реакции первого порядка.** К реакциям первого порядка, как правило, относят реакции разложения, например



Кинетическое уравнение для реакции первого порядка в общем виде можно записать следующим образом:



Тогда выражение для скорости реакции можно записать следующим образом:

$$V = k_1 C_A,$$

в дифференциальном виде

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

Разделим переменные и возьмем определенный интеграл

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

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

после преобразования получим

$$-\ln C_A + \ln C_A^0 = k_1 \tau;$$

$$\ln \frac{C_A^0}{C_A} = k_1 \tau.$$

**1. Решим прямую кинетическую задачу** – получим зависимость концентрации компонента А от времени  $\tau$

$$\frac{C_A^0}{C_A} = e^{k_1 \tau};$$

$$C_A = C_A^0 - e^{k_1 \tau}.$$

По результатам данной кинетической задачи можно рассчитать мгновенные скорости реакции в определенный момент времени.

**2. Решим обратную кинетическую задачу**, тогда получим зависимость константы скорости от концентрации реагентов. Таким образом, как и в предыдущем случае, можно определить константу скорости реакции двумя способами:

а) аналитический способ определения порядка реакции

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_A^0}{C_A}$$

или

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_A^0}{C_A^0 - x}$$

Тогда размерность константы скорости для реакции первого порядка будет иметь вид: время<sup>-1</sup> (с<sup>-1</sup>, мин<sup>-1</sup>, год<sup>-1</sup>).

б) графический способ определения порядка реакции.

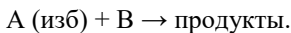
Построив график зависимости  $\ln C_A$  от  $\tau$  можем определить константу скорости реакции графическим методом.

Откуда тангенс угла наклона полученной прямой будет равен константе скорости реакции

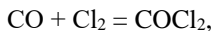
$$k_1 = \operatorname{tg} \alpha.$$

**Реакции второго порядка.** К реакциям второго порядка можно отнести бимолекулярные реакции с участием атомов и свободных радикалов, являющиеся промежуточными стадиями химических реакций.

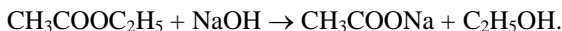
В общем виде уравнение имеет вид

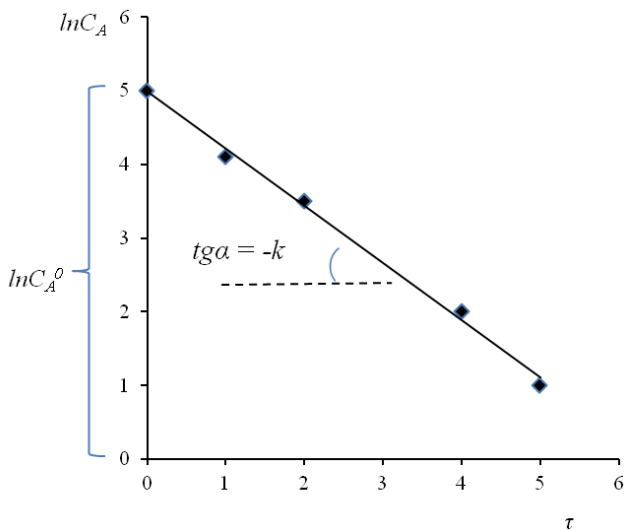


К реакциям второго порядка можно отнести реакции: образование фосгена



щелочной гидролиз сложного эфира





**Рис. 4. Линейная зависимость для расчета константы скорости реакции первого порядка**

Сделаем допущение, что концентрации вещества А и вещества В равны между собой –  $C_A = C_B$ .

Тогда выражение для скорости реакции можно записать следующим образом:

$$V = k_2 C_A^2,$$

в дифференциальном виде

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

Разделим переменные и проинтегрируем

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

$$-\int_{C_A^0}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^{\tau} k_2 d\tau;$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 \tau.$$

**1. Решим прямую кинетическую задачу** – получим зависимость концентрации вещества А от времени  $\tau$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 \tau;$$

$$\frac{C_A^0 - C_A}{C_A C_A^0} = k_2 \tau;$$

$$C_A^0 - C_A = k_2 \tau C_A C_A^0;$$

$$C_A = \frac{C_A^0}{1 + k_2 \tau C_A^0}.$$

**2. Решим обратную кинетическую задачу** – при этом получим зависимость концентрации константы скорости от экспериментальных кинетических данных:

а) аналитически способ определения константы скорости реакции

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 \tau;$$

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left( \frac{C_A^0 - C_A}{C_A C_A^0} \right).$$

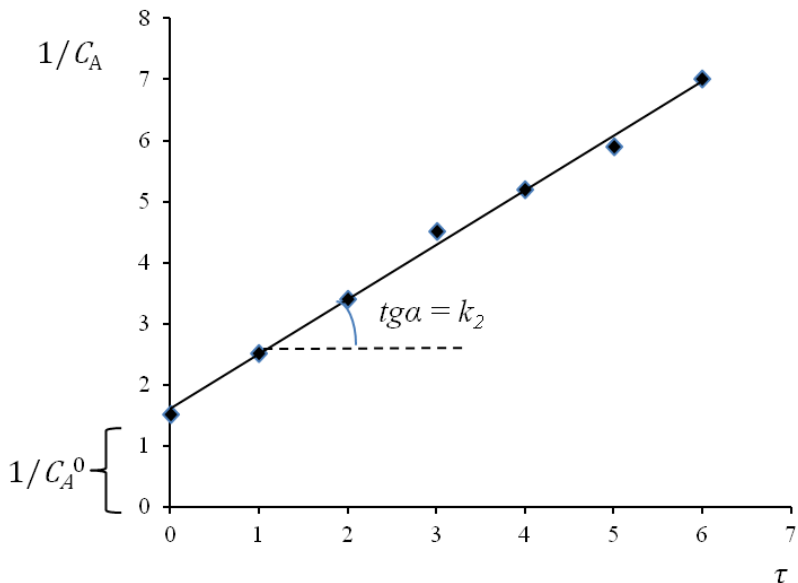
Тогда размерность константы скорости для реакции первого порядка будет иметь вид: время<sup>-1</sup>·конц<sup>-1</sup>, (л/моль·с)

**Замечание:** значение константы скорости зависит от размерности, в которой выражено не только время, но и концентрация. Поэтому в реакциях второго порядка нельзя при расчетах заменять концентрацию на пропорциональные ей величины.

б) графический способ определения порядка реакции

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 \tau;$$

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_A^0} + k_2 \tau.$$

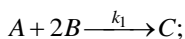
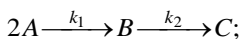


**Рис. 5. Линейная зависимость для расчета константы скорости реакции второго порядка**

При этом, следует построить график зависимости в координатах  $\frac{1}{C_A} - \tau$ .

Откуда тангенс угла наклона полученной прямой будет равен константе скорости реакции

$$k_2 = \operatorname{tg} \alpha.$$



$$\frac{dC_A}{dt} = -2k_1 C_A^2;$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B^2;$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A^2 - k_2 C_B;$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -2k_1 C_A C_B^2;$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B;$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A C_B^2.$$

### 1.3. ПЕРИОД ПОЛУПРЕВРАЩЕНИЯ

**Периодом полупревращения называют время, в течение которого расходуется половина исходного количества вещества.**

Тогда уравнения для расчета периода превращения для реакции различных порядков можно выразить:

Учитывая, что  $C_\tau = 1/2C_0$

для реакций *нулевого* порядка

$$\tau_{1/2} = \frac{C_A^0}{2k_0}.$$

Таким образом, для нахождения константы скорости необходимо построить график зависимости в координатах  $\tau_{1/2} - C_0$ .

Для реакции *первого* порядка период полупревращения не зависит от исходной концентрации реагента:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}.$$

Для реакции *второго* порядка период обратно пропорционален концентрации реагента

$$\tau_{1/2} = (k_2 C_A^0)^{-1}.$$

Для реакции *третьего* порядка:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2} (k_3 (C_A^0))^2^{-1}.$$

Как следует из полученных уравнений, период полупревращения для реакции:

- 0-го порядка – прямо пропорционален концентрации реагента;
- 1-го порядка – не зависит от концентрации реагента;
- 2-го порядка – обратно пропорционален концентрации реагента;
- 3-го порядка – обратно пропорционален квадрату начальной концентрации реагента.

Далее приведены обобщенные данные по кинетическим характеристикам реакций различных порядков.



## 1. Кинетические характеристики уравнения реакции нулевого порядка

Параметры	Выражения
Тип реакции	$A \rightarrow B; A \rightarrow D + C$ и т.д.
Дифференциальное уравнение	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_0$
Интегральное уравнение	$C_A^0 - C_A = k_0\tau$
Координаты графика, в которых решается вопрос о соответствии кинетики данному порядку	$C_A, \tau$
Константа скорости при графическом решении	Угловой коэффициент $\text{tg}\alpha = -k_0$
Константа скорости при аналитическом решении	$k_0 = \frac{1}{\tau}(C_A^0 - C_A)$
Размерность константы скорости Концентрация	Концентрация · время <sup>-1</sup>
Время полупревращения	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k_0}$
Уравнение кинетической кривой исходного вещества	$C_A = C_A^0 - k_0\tau$

## 2. Кинетические характеристики уравнения реакции первого порядка

Параметры	Выражения
Тип реакции	$A + B \rightarrow C; 2A \rightarrow D + C$
Дифференциальное уравнение	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1C_A$
Интегральное уравнение	$\ln \frac{C_A^0}{C_A} = k_1\tau$
Координаты графика, в которых решается вопрос о соответствии кинетики данному порядку	$\ln \frac{C_A^0}{C_A}; \tau$
Константа скорости при графическом решении	Угловой коэффициент $\text{tg}\alpha = -k_0$

Продолжение табл. 2

Параметры	Выражения
Константа скорости при аналитическом решении	$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_A^0}{C_A}$
Размерность константы скорости	Время <sup>-1</sup>
Время полупревращения	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$
Уравнение кинетической кривой исходного вещества	$C_A = C_A^0 e^{-k_1 \tau}$
Уравнение кинетической кривой продукта реакции	$C_A = C_B^0 + C_A^0 e^{-k_1 \tau}$

### 3. Кинетические характеристики уравнения реакции второго порядка (первый частный случай)

Параметры	Выражения
Тип реакции	$A \rightarrow B; A \rightarrow D + C$ и т.д.
Дифференциальное уравнение	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_1 C_A C_B$
Интегральное уравнение	$\ln \frac{C_A^0 C_B}{C_B^0 C_A} \frac{1}{C_B^0 - C_A} = k_1 \tau$
Координаты графика, в которых решается вопрос о соответствии кинетики данному порядку	$\ln \frac{C_B^0}{C_A^0}; \tau$
Константа скорости при графическом решении	Угловой коэффициент $\operatorname{tg} \alpha = -k_0$
Константа скорости при аналитическом решении	$k_1 = \frac{1}{\tau(C_B^0 - C_A^0)} \ln \frac{C_A^0 C_B}{C_B^0 C_A}$
Размерность константы скорости	Время <sup>-1</sup> · концентрация <sup>-1</sup>
Время полупревращения	$\tau_{1/2} = k_1 (C_B^0 - C_A^0)$

Параметры	Выражения
Уравнение кинетической кривой исходного вещества	$C_B = C_B \left[ 1 - \frac{1 - e^{-k(C_B^0 - C_A^0)\tau}}{\frac{C_B^0}{C_A^0} - e^{-k(C_B^0 - C_A^0)\tau}} \right]$

#### 4. Кинетические характеристики уравнения реакции второго порядка (первый частный случай)

Параметры	Выражения
Тип реакции	$A + B \rightarrow C; A + B \rightarrow D + C$ $C_A = C_B$
Дифференциальное уравнение	$-\frac{dC_A}{d\tau} = k_2 C_A^2$
Интегральное уравнение	$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k_2 \tau$
Координаты графика, в которых решается вопрос о соответствии кинетики данному порядку	$\frac{1}{C_A}; \tau$
Константа скорости при графическом решении	Угловой коэффициент $\operatorname{tg} \alpha = -k_0$
Константа скорости при аналитическом решении	$k_2 = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} \right)$
Размерность константы скорости	Время <sup>-1</sup> · концентрация <sup>-1</sup>
Время полупревращения	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_A^0}$
Уравнение кинетической кривой исходного вещества	$C_A = C_B = \frac{C_A^0}{1 + k_2 \tau C_A^0}$

#### 1.4. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Способы определения порядка реакции базируются на методах вычислительной математики, которые позволяют по кинетическим кривым полученным экспериментально найти порядки реакции по отдельным реагентам.

Методы определения порядка реакции можно разделить на две большие группы.

I. Методы подбора.

II. Дифференциальные методы.

Рассмотри более подробно некоторые из них:

Для наглядности приведем экспериментальные данные некоторой реакции, порядок которой следует определить.

**Таблица 5**

$\tau, \text{с}$	0	30	60	90	120	150	160
$C \cdot 10^2$	1	0,75	0,63	0,52	0,44	0,38	0,34

**1. Метод графического подбора.** Для того чтобы определить порядок реакции при помощи графического подбора следует построить графики в определенных координатах, которые соответствуют зависимости концентрации реагирующих веществ от времени, согласно кинетическим уравнениям прямой линии

Так для реакций 0-го порядка прямая линии будет в координатах  $C_A$ ;  $\tau$ .

1-го порядка прямая линии будет в координатах  $\ln \frac{C_A^0}{C_A}$ ;  $\tau$ ;

2-го порядка прямая линии будет в координатах  $\ln \frac{1}{C_A}$ ;  $\tau$ .

Прямолинейная зависимость определяет порядок реакции.

**2. Метод аналитического подбора уравнения.** Для определения порядка реакции методом аналитического подбора в уравнения подставляют экспериментальные данные в различные кинетические уравнения, соответствующие тому или иному порядку (табл. 2). При неизменном значении константы скорости, в пределах ошибки эксперимента независимо от времени, можно судить о порядке реакции.

**Таблица 6**

$\tau, \text{с}$	0	30	60	90	120	150	160
$C \cdot 10^2$	1	0,75	0,63	0,52	0,44	0,38	0,34
$k_0$	–	3,2	3,7	3,1	4,9	5,3	5,1
$k_1 \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	–	9,6	7,7	7,3	1,4	6,5	5,9
$k_2, \text{с}^{-1} \text{ л /моль}$	–	1,0	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1
$k_3 \cdot 10^{-2}, \text{с}^{-1} \text{ л}^2/\text{моль}^2$	–	2,59	2,53	3,0	3,47	3,95	4,25

Порядок реакции определяется по уравнению расчетов с использованием которого дают постоянное значение константы скорости реакции. В данном случае кинетический порядок реакции равен двум.

**2. Способ Вант-Гоффа.** Этот метод возможно применять, когда в реакции участвует одно вещество, или при участии нескольких веществ, когда все вещества, кроме данного ( $A$ ), взяты в большом избытке.

Определяют мгновенные скорости исследуемой химической реакции графическим путем. Для этого строят касательные к двум выбранным точкам на кинетической кривой, а затем измеряют отрезки отсекаемые касательными на координатных осях (рис. 6)

Порядок реакции определяют подставляя найденные значения  $\Delta C_1$ ,  $\Delta C_2$ ,  $\Delta \tau_1$ ,  $\Delta \tau_2$  в следующее уравнение:

$$n = \frac{\ln(\Delta C_1 / \Delta \tau_1) - \ln(\Delta C_2 / \Delta \tau_2)}{\ln C_1 - \ln C_2} \dots$$

Полученные данные подставим в уравнение Вант-Гоффа

$$n = \frac{\ln(0,8/110) - \ln(0,063/160)}{\ln 0,8 - \ln 0,63} = 2.$$

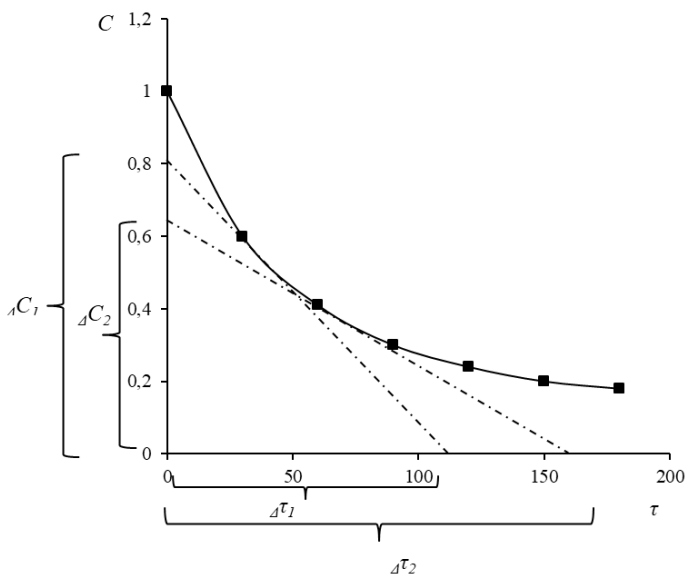


Рис. 6. График зависимости концентрации от времени

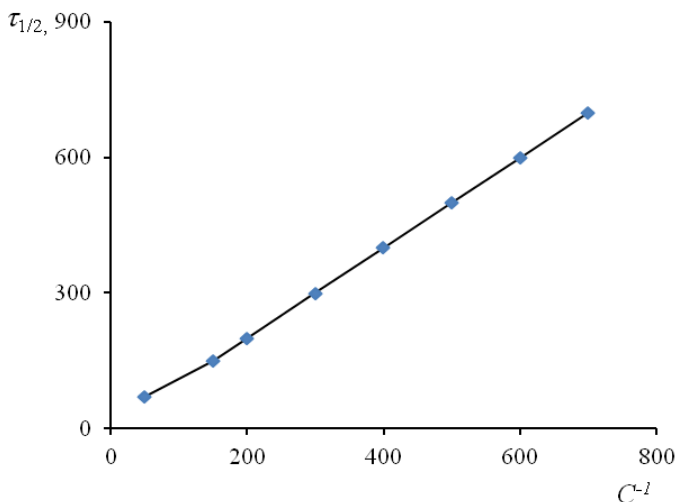


Рис. 7. График зависимости времени превращения от  $C^{-1}$

### 3. Определение порядка реакции по периоду полупревращения.

Для того, чтобы определить порядок реакции по периоду полупревращения следует построить графики зависимости в различных координатах, которые соответствуют тому или иному порядку.

Для реакции 0-порядка реакции согласно уравнению график следует построить в координатах  $\tau_{1/2} - C_0$ .

Для реакции 1-порядка согласно уравнению график следует построить в координатах  $\tau_{1/2} - C_0$ .

Для реакции 2-порядка реакции согласно уравнению график следует построить в координатах  $\tau_{1/2} - C_0^{-1}$ .

В рассматриваемом случае линейной является зависимость периода полупревращения от значения начальной концентрации в степени минус 1. Следовательно кинетический порядок рассматриваемой реакции равен двум.

#### Задание 1

Для исследования дана реакция первого порядка вида  $A \rightarrow B$ . В таблице приведены кинетические данные по исходному веществу А.

Постройте кинетическую кривую в координатах  $C_A$ ;  $\tau$  и определите:

- 1) мгновенную скорость реакции на 3 и 20 минуте;
- 2) найдите величину константы скорости реакции тремя способами:

- по дифференциальному уравнению;
  - используя данные по скорости реакции;
  - графическим способом;
- 3) время полупревращения;
  - 4) постройте кинетическую кривую продукта реакции.

**Таблица 7**

N	Показатель	Значения						
		0	3	5	7	12	20	30
1	τ, мин	0	3	5	7	12	20	30
	C <sub>A</sub> , моль/л	100	54,58	36,79	24,66	9,07	1,83	0,25
2	Время, τ	0	3	5	7	12	20	30
	C <sub>A</sub> , моль/л	100	48,68	30,12	18,64	5,61	0,82	0,07
3	Время, τ	0	3	5	7	12	20	30
	C <sub>A</sub> , моль/л	100	51,69	33,29	21,44	7,14	1,23	0,14
4	Время, τ	0	3	5	7	12	20	30
	C <sub>A</sub> , моль/л	100	56,55	38,67	26,54	10,23	2,24	0,33
5	Время, τ	0	3	5	7	12	20	30
	C <sub>A</sub> , моль/л	100	58,27	40,66	28,37	11,53	2,73	0,45
6	Время, τ	0	3	5	7	12	20	30
	C <sub>A</sub> , моль/л	100	60,05	42,74	30,42	13,00	3,34	0,61
7	Время, τ	0	3	5	7	12	20	30
	C <sub>A</sub> , моль/л	100	53,26	34,99	22,99	8,05	1,50	0,18
8	Время, τ	0	3	5	7	12	20	30
	C <sub>A</sub> , моль/л	100	50,16	31,66	19,99	6,33	1,01	0,10
9	Время, τ	0	3	5	7	12	20	30
	C <sub>A</sub> , моль/л	90	52,45	36,59	25,53	10,38	2,46	0,41
10	Время, τ	0	3	5	7	12	20	30
	C <sub>A</sub> , моль/л	90	50,90	34,81	23,80	9,21	2,01	0,30

## Задание 2

Для исследования дана реакция первого порядка вида  $A \rightarrow B$ . В таблице приведены значения константы скорости и исходная концентрация вещества А.

Определите:

- 1) графически начальную скорость реакции;
- 2) скорость реакции при времени  $\tau$  на определенной минуте согласно варианту;
- 3) время полупревращения.

Таблица 8

$N$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$C_A, \text{моль/л}$	$\tau, \text{мин}$
1	0,042	100	20
2	0,050	120	15
3	0,038	110	20
4	0,042	95	20
5	0,048	105	20
6	0,052	125	20
7	0,050	120	25
8	0,038	110	30
9	0,042	100	30
10	0,052	125	30

## Задание 3

Реакция второго порядка протекает согласно уравнению  $A + B = D$ . При этом экспериментально определена концентрация продукта реакции D в различные промежутки времени. При этом начальные концентрации вещества А и В равны  $C_0$ .

Определите:

- 1) аналитическим и графическим способом константу скорости реакции;
- 2) время полупревращения вещества А.



Таблица 9

N	C <sub>0</sub> , моль/л	Показатель	Значение				
1	100	τ, мин	0	2	5	10	20
		C <sub>D</sub> , моль/л	0	16,7	33,3	50,0	66,7
2	90	τ, мин	0	2	5	10	20
		C <sub>D</sub> , моль/л	0	13,7	27,9	42,6	57,9
3	100	τ, мин	0	2	5	10	20
		C <sub>D</sub> , моль/л	0	28,6	50,0	66,7	80,0
4	90	τ, мин	0	2	5	10	20
		C <sub>D</sub> , моль/л	0	23,8	42,6	57,9	70,24
5	110	τ, мин	0	2	5	10	20
		C <sub>D</sub> , моль/л	0	19,8	39,0	57,6	75,6
6	100	τ, мин	0	2	5	10	20
		C <sub>D</sub> , моль/л	0	16,7	33,8	50,0	71,4
7	100	τ, мин	0	2	5	10	20
		C <sub>D</sub> , моль/л	0	13,7	27,9	42,6	62,3
8	90	τ, мин	0	2	5	10	20
		C <sub>D</sub> , моль/л	0	28,6	50,0	66,7	83,3
9	100	τ, мин	0	2	5	10	20
		C <sub>D</sub> , моль/л	0	23,8	42,6	57,9	73,6
10	90	τ, мин	0	2	5	10	20
		C <sub>D</sub> , моль/л	0	19,8	39	57,6	80,7

#### Задание 4

1. В соответствии с заданием составить математическое описание химического реактора.
2. Разработать алгоритм и программу расчета.
3. Провести расчёты изменения концентраций веществ, температуры, степени превращения от времени и времени контакта.
4. Полученные результаты оформить в виде таблиц и графиков.

Таблица 10

№ задания	Уравнение химической реакции	Начальные концентрации, моль/л	Значение констант скоростей при $T = 580 \text{ K}$			Значения энергии активации $E$ , Дж/моль			Значение предэкспоненциального множителя		
			$k_1$	$k_2$	$k_3$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$k_{01}$	$k_{02}$	$k_{03}$
1	$2A \leftrightarrow 2B + C$ $k_1$ $k_2$	$CA_0 = 0,5$	0,2	0,15	□	$9,305 \cdot 10^4$	$10,1 \cdot 10^4$	□	$4,802 \cdot 10^7$	$1,873 \cdot 10^8$	□
2	$2A \rightarrow B + C$ $k_1$ $k_2$ $k_3$ $\Delta + E \rightarrow B$	$CA_0 = 0,3;$ $CE_0 = 0,2;$ $CD_0 = 0,2$	0,4	0,2	0,3	$11,514 \cdot 10^4$	$9,524 \cdot 10^4$	$7,254 \cdot 10^4$	$9,374 \cdot 10^9$	$4,214 \cdot 10^8$	$1,024 \cdot 10^6$
3	$A \leftrightarrow 2B + C$ $k_1$ $k_2$ $k_3$ $B + \Delta \rightarrow C$	$CA_0 = 0,3;$ $CD_0 = 0,4$	0,2	0,2	0,1	$12,444 \cdot 10^4$	$14,897 \cdot 10^4$	$14,1 \cdot 10^4$	$3,225 \cdot 10^{10}$	$5,220 \cdot 10^{12}$	$4,999 \cdot 10^{11}$
4	$A + B \leftrightarrow 2C$ $k_1$ $k_2$ $k_3$ $C + \Delta \rightarrow E$	$CA_0 = 0,2;$ $CB_0 = 0,3;$ $CD_0 = 0,1$	0,4	0,2	0,15	$14,305 \cdot 10^4$	$12,594 \cdot 10^4$	$13,511 \cdot 10^4$	$3,059 \cdot 10^{12}$	$4,401 \cdot 10^{10}$	$2,211 \cdot 10^{11}$

Продолжение табл. 10

№ задания	Уравнение химической реакции	Начальные концентрации, моль/л	Значение констант скоростей при $T = 580 \text{ K}$			Значения энергии активации $E$ , Дж/моль			Значение предэкспоненциального множителя		
			$k_1$	$k_2$	$k_3$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$k_{01}$	$k_{02}$	$k_{03}$
5	$2A + B \leftrightarrow C$ $k_1$ $k_2$	$CA_0 = 0,2$ $CB_0 = 0,1$	0,4	0,2	□	$11,514 \cdot 10^4$	$10,386 \cdot 10^4$	□	$9,374 \cdot 10^9$	$4,518 \cdot 10^8$	□
6	$A + 2C \leftrightarrow B$ $k_1$ $k_2$ $k_3$ $B \rightarrow 2\Delta$	$CA_0 = 0,6;$ $CC_0 = 0,8$	0,42	0,2	0,25	$11,354 \cdot 10^4$	$9,592 \cdot 10^4$	$9,431 \cdot 10^4$	$7,005 \cdot 10^9$	$8,707 \cdot 10^7$	$7,794 \cdot 10^7$
7	$A \rightarrow E + C$ $k_1$ $k_2$ $2C \leftrightarrow \Delta$ $k_3$	$CA_0 = 0,3$	0,3	0,25	0,18	$14,18 \cdot 10^4$	$13,344 \cdot 10^4$	$13,762 \cdot 10^4$	$1,770 \cdot 10^{12}$	$2,606 \cdot 10^{11}$	$4,464 \cdot 10^{11}$
8	$A \leftrightarrow B + C$ $k_1$ $k_2$ $k_3$ $2A \rightarrow D$	$CA_0 = 0,4$	0,5	0,2	0,1	$15,852 \cdot 10^4$	$15,016 \cdot 10^4$	$14,389 \cdot 10^4$	$9,457 \cdot 10^{13}$	$6,682 \cdot 10^{12}$	$9,103 \cdot 10^{11}$

№ задания	Уравнение химической реакции	Начальные концентрации, моль/л	Значение констант скоростей при $T = 580 \text{ K}$			Значения энергии активации $E$ , Дж/моль			Значение предэкспоненциального множителя		
			$k_1$	$k_2$	$k_3$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$k_{01}$	$k_{02}$	$k_{03}$
9	$A \leftrightarrow B$ $k_1$ $k_2$	$CA_0 = 0,2;$ $CB_0 = 0,05$	0,37	0,16	□	$12,717 \cdot 10^4$	$13,727 \cdot 10^4$	□	$1,051 \cdot 10^{11}$	$3,690 \cdot 10^{11}$	□
10	$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} C \end{cases}$	$CA_0 = 0,7;$ $CB_0 =$ $= CC_0 = 0$	0,4	0,2	□	$10,351 \cdot 10^4$	$9,180 \cdot 10^4$	□	$8,404 \cdot 10^8$	$3,705 \cdot 10^7$	□
11	$A \xrightarrow{k_2} \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_3} C \end{cases}$	$CA_0 = 0,6;$ $CB_0 =$ $= CC_0 = 0$	0,19	0,2	0,12	$11,183 \cdot 10^4$	$12,103 \cdot 10^4$	$10,264 \cdot 10^4$	$2,241 \cdot 10^9$	$1,590 \cdot 10^{10}$	$2,105 \cdot 10^8$
12	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ $k_3$	$CA_0 = 0,2;$ $CB_0 = 0,1;$ $CC_0 = 0$	0,5	0,2	0,1	$10,0 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^4$	$5,073 \cdot 10^8$	$1,340 \cdot 10^8$	$3,597 \cdot 10^7$

## 1.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Как правило, при увеличении температуры скорость реакции возрастает, при этом также увеличивается константа скорости реакции. Так, согласно правилу Вант-Гоффа при увеличении скорости реакции на 10 °С скорость гомогенной реакции увеличивается в 2 – 4 раза. Следовательно

$$V_{T_2} = V_{T_1} \gamma^{T_2 - T_1};$$
$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{T_2 - T_1};$$
$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{T_2 - T_1}.$$

Данное уравнение справедливо лишь в низком диапазоне температур, комнатной.

Так как химическая реакция протекает в результате соударения частиц, то увеличение константы скорости может быть связано с ростом количества эффективных соударений за счет увеличения скорости их движения. Что отражается в уравнении Аррениуса.

При выводе уравнения Аррениуса предположим, что реагировать могут не все молекулы, а лишь некоторые из них, находящиеся в особом активном состоянии или обладающие определенной энергией активации, тогда константу скорости можно рассчитать по следующему уравнению:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $T$  – температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $E_a$  – энергия активации;  $A$  – предэкспоненциальный множитель.

Таким образом, чем меньше энергия активации реакции, тем выше ее скорость.

Есть несколько способов определения энергии активации.

**Графический способ.** Прологарифмировав уравнение, получаем

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}.$$

Данное уравнение является уравнением прямой в координатах  $\ln k - 1/T$ . Тогда коэффициенту  $A$  в уравнении прямой вида  $\ln k - 1/T$  будет соответствовать выражение  $E_a/R$ , а коэффициенту  $b$  величина  $\ln A$ .

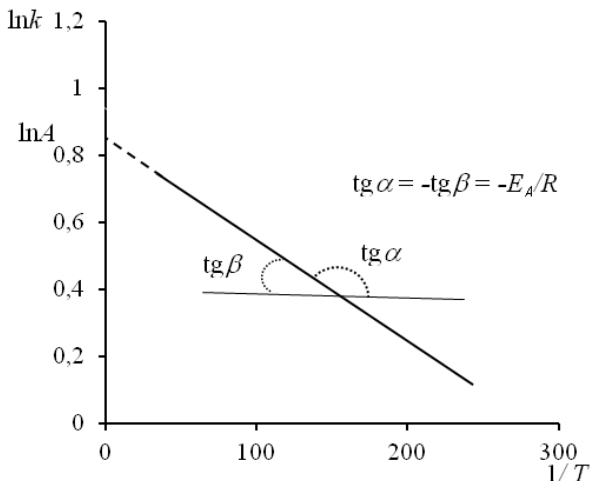


Рис. 8. График зависимости  $\ln k$  от  $1/T$

**Аналитический способ.** Энергию активации и предэкспоненциальный множитель можно рассчитать, если известны значения констант скорости  $k_1$  и  $k_2$  при двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Тогда уравнение записывают для температур  $T_1$  и  $T_2$  и вычитают первое из второго

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

## 1.6. ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА

Как известно, многие химические реакции протекают в несколько стадий. При этом каждую из этих стадий нужно рассматривать как элементарный акт химической реакции, в котором принимает участие некоторая группа атомов. Но не каждое такое соударение молекул может привести к образованию продуктов реакции, лишь только активные соударения. Активными называют соударения, которые происходят между молекулами с большим запасом энергии. То минимальное количество энергии, которым обладают исходные молекулы, чтобы их соударение можно было назвать активным, называют энергетическим барьером реакции. А  $E_a$  – можно охарактеризовать как некоторую пороговую точку – если энергия соударений между частицами меньше энергии активации, то реакции не пойдет. Если эта энергия будет больше пороговой величины  $E_a$  реакция будет возможна.

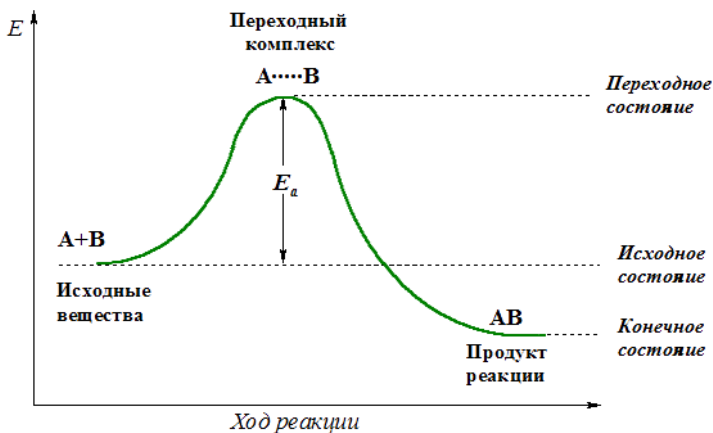
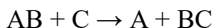


Рис. 9. График зависимости энергии реакции от пути ее прохождения

Рассмотрим какую-либо реакцию, допустим



ее можно описать следующим образом: начальная группа молекул переходит в продукты реакции, через некоторое промежуточное состояние  $A...B$ . При этом процессе происходит некоторое возрастание энергии, затем энергия убывает при этом образуются продукты реакции.

Энергия активации  $E_a$  равна разности энергий переходного и исходного состояний:

$$E_a = E_{\text{перех.сост.}} - E_{\text{исх.сост.}}$$

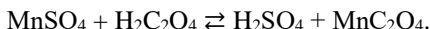
*Истинной энергией активации элементарного акта химической реакции называется минимальная энергия, которой должна обладать исходная система атомов сверх своей нулевой энергии для осуществления химического превращения.*

Для того чтобы определить порядок реакции, константу скорости, энергию активации возможно применять различные приемы – не только по определению концентрации, но и различные косвенные параметры, через которые можно определить концентрацию.

**Фотометрический метод анализа.** При исследовании кинетики химической реакции, когда продукты реакции окрашены иначе, чем исходные вещества, применяют *фотометрический метод измерения*.

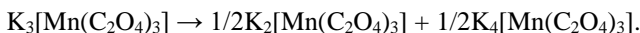
Например, нашей задачей является определение кинетики разложения комплексного иона триоксалата марганца  $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$ , окрашенного в бурый цвет.

При взаимодействии смеси растворов сульфата марганца и щавелевой кислоты протекает следующая обменная реакция:



После добавления в данную смесь сильного окислителя перманганата калия  $\text{KMnO}_4$  происходит образование комплексного аниона марганец (III) триоксалата  $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , входящего в состав соли  $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , который придает раствору бурую окраску.

Образовавшийся анион немедленно начинает диспропорционировать, образуя соединения марганца с более высокой  $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  и с меньшей степенью окисления  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ .



Образующиеся продукты распада бесцветны.

Начальную и текущую концентрацию веществ в данном эксперименте определяют по изменению оптической плотности во времени, согласно закону Бугера–Ламберта–Берра:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon Cl},$$

где  $I_0$  и  $I$  – начальная интенсивность потока электромагнитного излучения и интенсивность потока после прохождения через слой раствора;  $C$  – молярная концентрация вещества в растворе;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения;  $l$  – толщина слоя раствора.

Преобразуем и прологарифмируем уравнение:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\varepsilon Cl; \quad \ln \frac{I}{I_0} = 2,303 \lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon Cl \ln \frac{I}{I_0} = -\varepsilon Cl;$$

$$\lg \frac{I}{I_0} = \frac{\varepsilon Cl}{2,303} = \varepsilon' Cl; \quad \lg \frac{I}{I_0} = D,$$

где  $D$  – оптическая плотность раствора, пропорциональная его концентрации:

$$D = \varepsilon' Cl.$$

Исходя из этого, значение концентрации в кинетическом уравнении реакции можно заменить на оптическую плотность:

$$\frac{C_0}{C_\tau} = \frac{D_0}{D_\tau},$$

где  $D_0$  и  $D_\tau$  – оптическая плотность раствора в начальный момент и в момент времени  $\tau$  соответственно. После замены в кинетическом уравнении первого порядка концентрации значениями  $D_0$  и  $D_\tau$ , получим следующие уравнения для расчета порядка реакции (табл. 11).



## 11. Кинетические уравнения для расчета порядка реакции

Порядок реакции	Кинетическое уравнение	Уравнение прямой линии
1	$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{D_0}{D_t}$	$\ln D = -k_1 \tau + \ln D_0$
2	$k_2 = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} \right)$	$\frac{1}{D} = k_2 \tau + \frac{1}{D_0}$
3	$k_3 = \frac{1}{2\tau} \left( \frac{1}{D^2} - \frac{1}{D_0^2} \right)$	$\frac{1}{D^2} = 2k_3 \tau + \frac{1}{D_0^2}$

Таким образом, используя полученные в эксперименте значения светопропускаемости в различные моменты времени, строят графики в координатах до получения линейной зависимости, тангенс угла наклона которой будет коэффициентом скорости реакции.

**Кондуктометрический метод анализа.** Следующей нашей задачей является изучение кинетики разложения мочевины и определения константы скорости реакции кондуктометрическим методом по изменению проводимости раствора.

Как известно, мочевина  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  разлагается в водных растворах при температуре выше  $50^\circ\text{C}$ .

На первой стадии мочевины подвергается изомеризации и превращается в цианат аммония, с последующим превращением цианат иона в карбонат ион



Реакция перехода цианат иона в карбонат ион протекает необратимо и относится к мономолекулярным реакциям. В результате образования цианат иона в силу его свойств со временем возрастает электрическая проводимость раствора.

Этот факт позволяет измерять скорость реакции гидролиза мочевины по изменению электрической проводимости раствора, которую можно считать пропорциональной концентрации конечного вещества, т.е. карбонат иона.

Так данная реакция относится к реакциям первого порядка, то расчет константы скорости возможно рассчитать по уравнению

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_A^0}{C_A},$$

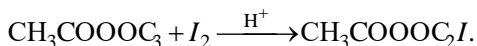
где  $C_A^0$  – начальная концентрация мочевины;  $C_A$  – концентрация мочевины, прореагировавшей к данному моменту времени;  $\tau$  – время данного замера от начала реакции.

Мы выяснили, что количество образовавшегося карбоната пропорционально увеличению электрической проводимости во времени, тогда обозначим удельную электропроводность в момент начала реакции  $L_0$ , в момент времени  $\tau$  –  $L_\tau$  и в конце реакции  $L_\infty$  (когда она уже не меняется), тогда начальная концентрация мочевины будет равна  $C_A^0 = L_\infty - L_0$ , концентрация его в момент времени  $\tau$  –  $C_A = L_\infty - L_\tau$ , исходя из этого получим уравнение для расчета константы скорости для реакции гидролиза мочевины

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{L_\infty - L_0}{L_\infty - L_\tau},$$

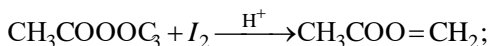
где  $L_0$  – электропроводность раствора в исходный момент времени;  $L_\tau$  – электропроводность раствора к некоторому моменту времени  $\tau$ ;  $L_\infty$  – электропроводность раствора при полном разложении ангидрида.

**Титриметрический метод анализа.** Иодирование ацетона протекает по сложному механизму в присутствии кислотных катализаторов две стадии

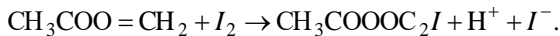


Первая стадия протекает медленно, с образованием промежуточного продукта енола, вторая стадии протекает значительно быстрее и практически до конца.

1 стадия: взаимодействие ацетона с йодом с образованием енольной формы



2 стадия: взаимодействие енольной формы с ацетонной



Лимитирующей стадией является скорость йодирования ацетона, которая прямо пропорциональна концентрации ионов водорода, которые в свою очередь являются катализаторами процесса.

Согласно уравнению, ионы водорода являются продуктами реакции, в результате их концентрация возрастает и ускоряет процесс взаимодействия енольной формы с ацетоном (автокаталитические реакции).

Таким образом, скорость реакции зависит от концентрации ацетона и ионов водорода и протекает по второму порядку, тогда

$$V = -\frac{dC}{d\tau} = kC_{\text{CH}_3\text{COOCH}_3} \cdot C_{\text{H}^+},$$

где  $C_A$  – начальная концентрация ацетона, моль/л;  $C_H$  – начальная концентрация ионов водорода, моль/л;  $\Delta C_A$  – изменение концентрации ацетона за время реакции  $\tau$ , моль/л

$$V = -\frac{dC}{d\tau} = k(C_A - \Delta C_A)(C_H + \Delta C_A).$$

Отсюда константа скорость реакции второго порядка будет равна

$$k = \frac{1}{\tau(C_A + C_H)} \cdot \ln \frac{C_A(C_H + \Delta C_A)}{C_H(C_A - \Delta C_A)}.$$

В данном случае концентрация реагентов в каждый момент времени определяется титриметрическим методом с помощью тиосульфата натрия по изменению концентрации ионов йода, которая пропорциональна изменению концентрации ацетона и ионов водорода. Для того чтобы замедлить реакцию на время титрования отобранные пробы добавляют в раствор, содержащий определенное количество гидрокарбоната натрия, в результате чего нейтрализуются ионы водорода, которые катализируют процесс.

## 1.7. ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Кинетические модели гомогенных химических реакций представляют системы обыкновенных дифференциальных уравнений материального баланса.

В результате решения системы дифференциальных уравнений получим зависимости изменения концентраций химических реагентов во времени.

Как правило, для того, чтобы решить дифференциальное уравнение, используют численные методы, которые основаны на разложении искомой функции в ряд Тэйлора.

Существует множество численных методов решения обыкновенных дифференциальных уравнений: метод Эйлера, метод Рунге-Кутты 2, 3, 4 порядка (уточненный метод Эйлера).

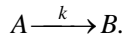
Одним из простейших является метод Эйлера, в основе которого лежит аппроксимация производной при малых изменениях аргумента, при этом погрешность метода составляет около 10%.

Математически формулу Эйлера можно записать следующим образом:

$$y_{i+1} = y_i + hf(x_i, y_i),$$

где  $x_{i+1}$  – значение искомой переменной на последующем шаге;  $x_i$  – значение искомой переменной на последующем шаге;  $f_i$  – правые части дифференциального уравнения;  $h$  – шаг интегрирования.

Рассмотрим простейшую химическую реакцию



Ее скорость можно описать следующими уравнениями

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A,$$

$$\frac{dC_B}{dt} = kC_A,$$

где  $C_A, C_B$  – концентрации веществ, моль/л;  $t$  – время, с.

Если принять, что  $\Delta t$  изменяется бесконечно мало, то можно записать

$$\left( \frac{dC_A}{dt} \right)_i \simeq \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = \frac{C_{A_i} - C_{A_{i-1}}}{\Delta t} = -kC_{A_i},$$

$\Delta t$  назовем *шагом интегрирования*, тогда, если принять, что

$$F_i = -kC_i;$$

$$h = \Delta t.$$

получим формулу Эйлера

$$C_{i+1} = C_i + hF(C_i, t_i).$$

Задав начальные условия: при  $t = 0, C = C_0$ , величину шага интегрирования  $h$ , а также параметры уравнения, с помощью формулы Эйлера можно провести пошаговый расчёт и получить решение данного уравнения.

Приведем пример интегрирования первого шага системы уравнений по методу Эйлера:

$$C_{A_1}(t_1) = C_{A_0}(t_0) + h(-kC_A);$$

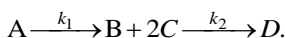
$$C_{B_1}(t_1) = C_{B_0}(t_0) + h(kC_A).$$

Результаты первого шага зависят от начальной концентрации реагирующих веществ ( $C_{A_0}$  и  $C_{B_0}$ ) и величины шага  $h$ .

Организуя циклические вычисления по уравнению Эйлера, получим для кинетической модели изменение концентраций реагирующих веществ от времени.

Величина шага интегрирования выбирается исходя из достижения минимального времени расчёта и наименьшей ошибки вычислений (рис. 10).

Например, реакция протекает по уравнению



На основании закона действующих масс запишем уравнения скоростей химических реакций и составим кинетическую модель:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A; \quad \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B C_C^2;$$

$$\frac{dC_C}{dt} = 2(k_1 C_A - k_2 C_B C_C^2); \quad \frac{dC_D}{dt} = k_2 C_B C_C^2,$$

где  $C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_C$  – концентрации веществ, моль/л.

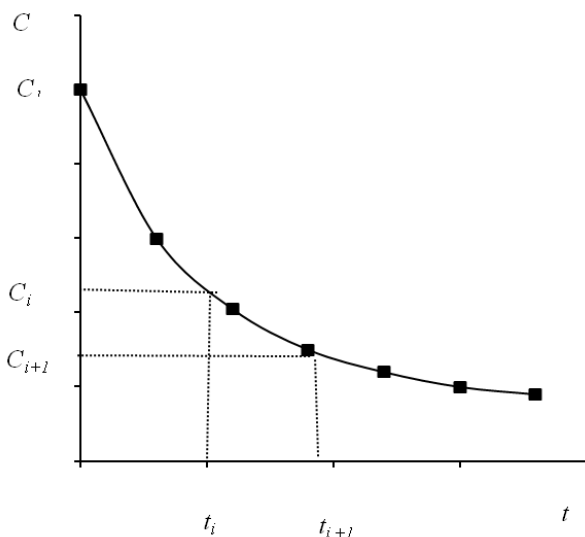


Рис. 10. Графическая иллюстрация метода Эйлера

Систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка можно решить с использованием численного метода Эйлера, алгоритм которого записывается по уравнению Эйлера.

Блок-схема расчета кинетики гомогенной химической реакции методом Эйлера приведена на рис. 11, Приложение 1.

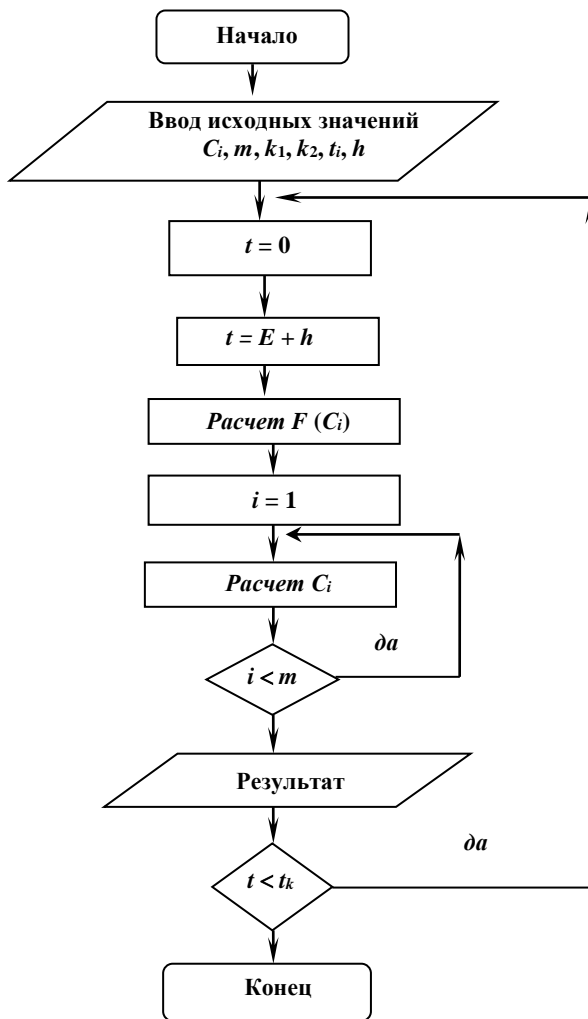


Рис. 11. Блок-схема расчета кинетики реакции методом Эйлера

Результаты расчетов в графической форме представлены на рис. 12.

Полученные результаты позволяют сделать вывод об оптимальном времени проведения процесса с целью получения целевого продукта. Математическая модель также позволяет исследовать влияние состава сырья на выход продуктов реакции.

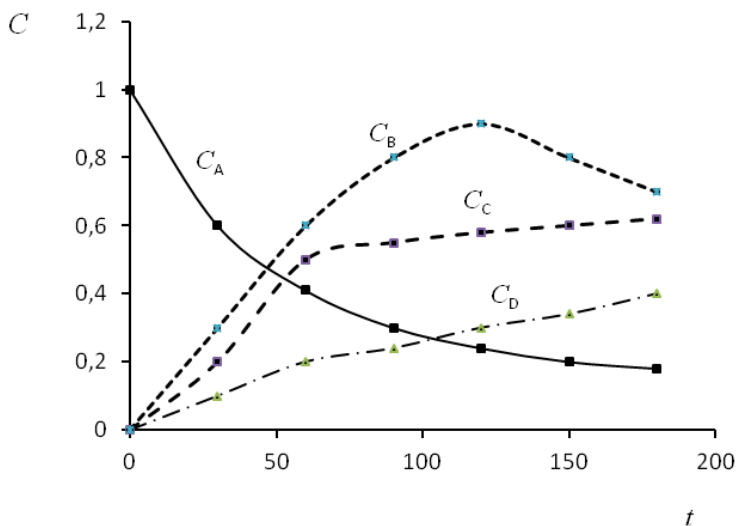


Рис. 12. Изменение концентрации продуктов реагирующих веществ с течением времени, рассчитанные по методу Эйлера

## 2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

---

*Термодинамика* – наука о взаимопревращении одних видов энергии в другие.

Термодинамику делят на: общую, техническую и химическую.

*Химическая термодинамика* – раздел физической химии, в котором термодинамические методы применяются для анализа химических и физико-химических процессов – химических реакций, фазовых переходов, явлений в растворах и т.п.

*Знание законов термодинамики позволяет:*

- 1) рассчитывать тепловые эффекты химических процессов, а также определять влияние на них изменяющихся внешних условий;
- 2) определять принципиальную возможность протекания анализируемого химического процесса, тем самым исключать рутинные эксперименты;
- 3) оценивать равновесный состав реакционной смеси, рассчитывать максимально возможный выход продуктов реакции и подбирать оптимальные условия ее проведения.

### 2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

*Термодинамическая система* – это совокупность макроскопических тел, которые взаимодействуют между собой и друг с другом энергией и веществом, состоит из структурных единиц, атомов и молекул, состояние которых можно охарактеризовать макроскопическими параметрами, таким как плотность, давление, концентрация.

*Окружающая среда* – все то, что окружает систему.

Взаимодействие системы с окружающей средой состоит из обмена энергией и веществом. Различают открытые, закрытые и изолированные системы.

*Открытая система* – система, которая обменивается с внешней средой веществами (массой) и энергией (например, тепло).

*Закрытая система* – это такая система, в которой происходит обмен с окружающей средой теплом, но в тоже время в такой системе не происходит обмена веществом (периодически работающие аппараты или автоклавы).

*Изолированная система* – система, в которой не происходит обмена с окружающей средой ни теплотой, ни работой.



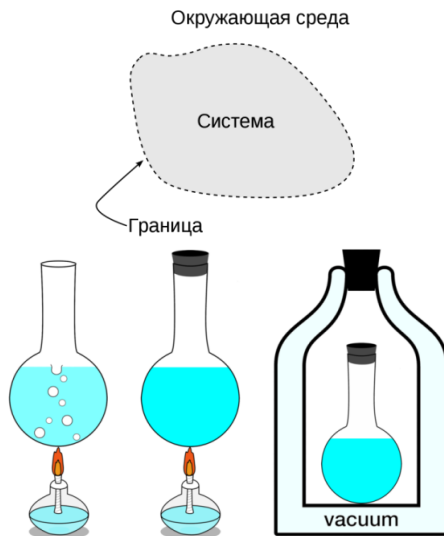


Рис. 13

Каждую систему можно охарактеризовать определенным набором тех или иных свойств, которые можно поделить на две большие группы – экстенсивные и интенсивные

*Экстенсивные свойства* – это свойства системы, которые прямо пропорциональны массе. К таким свойствам можно отнести – объем, массу, площадь поверхности.

*Интенсивные свойства* – это свойства системы, которые напрямую не зависят от массы системы. К таким свойства, как правило, относят – температуру и давление. К интенсивными также можно также отнести удельные значения экстенсивных свойств, т.е. значения, отнесенные к чему-либо, например, плотность вещества или концентрация.

Для того чтобы оценить состояние термодинамической системы количественно используют параметры состояния – к ним относятся – температура  $T$ , давление  $p$ , объем  $V$  и концентрация (для химически неоднородных систем).

Такие свойства системы, как внутренняя энергия, энтальпия находятся в зависимости от параметров состояния, т.е. они являются функциями состояния системы.

1. Изменение функции системы не зависит от пути перехода системы из исходного в конечное состояние, а определяется лишь исходным состоянием системы 1 и конечным состоянием системы 2

$$\Delta f = f_2 - f_1.$$

С точки зрения математики бесконечно малое изменение функции состояния будет являться полным дифференциалом:

$$\Delta f = \int_{f_1}^{f_2} df = f_2 - f_1.$$

2. Если процесс круговой, т.е. начальное состояние системы совпадает с конечным, ее изменение будет равно 0, тогда

$$\oint df = 0.$$

*Уравнение состояния системы* – это уравнение, связывающее между собой параметры состояния данной системы.

Термодинамическим процессом называют такое изменение в системе, которое тем или иным образом связано с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров.

Существуют частные виды термодинамических процессов:

- 1) *изотермический* ( $T = \text{const}$ );
- 2) *изобарный* ( $p = \text{const}$ );
- 3) *изохорный* ( $V = \text{const}$ );
- 4) *адиабатический* (нет теплообмена с окружающей средой);
- 5) *изобарно-изотермический* ( $p, T = \text{const}$ );
- 6) *изохорно-изотермический* ( $V, T = \text{const}$ ).

*Энергия* (философская категория) – это мера способности системы совершать работу. Энергия может существовать в разнообразных формах, например, химическая, электрическая, механическая, ядерная, солнечная энергия.

В термодинамике энергию подразделяют на внешнюю и внутреннюю энергию системы.

Для *внешней энергии* характерны такие понятия, как: кинетическая энергия движения системы, а также потенциальная энергия положения ее в пространстве.

***Внутренняя энергия*** ( $U$ ) – *сумма потенциальной энергии взаимодействия всех частиц тела между собой и кинетической энергии их движения (поступательной, колебательной, вращательной, энергии электронных переходов) за вычетом кинетической и потенциальной энергии, обусловленных движением и положением системы в целом.*

Для того чтобы найти изменение внутренней энергии достаточно вычислить разность внутренних энергий системы при переходе ее из состояния 1 в конечное состояние 2

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

где  $\Delta U > 0$ , при переходе системы из начального состояния в конечное внутренняя энергия увеличивается;  $\Delta U < 0$ , при переходе системы из начального состояния в конечное внутренняя энергия уменьшается.

Изменение внутренней энергии может происходить в двух формах: в форме теплоты и в форме работы.

Формами передачи энергии от одной системы к другой являются две функции – это *работа*  $A$  и *теплота*  $Q$ .

*Работа* ( $A$ ) – форма и мера передачи энергии за счет строго упорядоченного движения частиц, например, расширение газа, который находился под некоторым давлением.

Примем, что если

$A > 0$  – система сама совершает работу над окружающей средой;

$A < 0$  – работа над системой совершается работой сама.

*Теплота* ( $Q$ ) – форма и мера передачи энергии за счет хаотического столкновения молекул.

$Q > 0$ , система выделяет тепло;

$Q < 0$ , система поглощает тепло.

**Самопроизвольные процессы** – это такие процессы, которые протекают без какого-либо постороннего вмешательства или внешнего воздействия на реакциюную систему. К таким процессам можно отнести реакции горения некоторых органических веществ

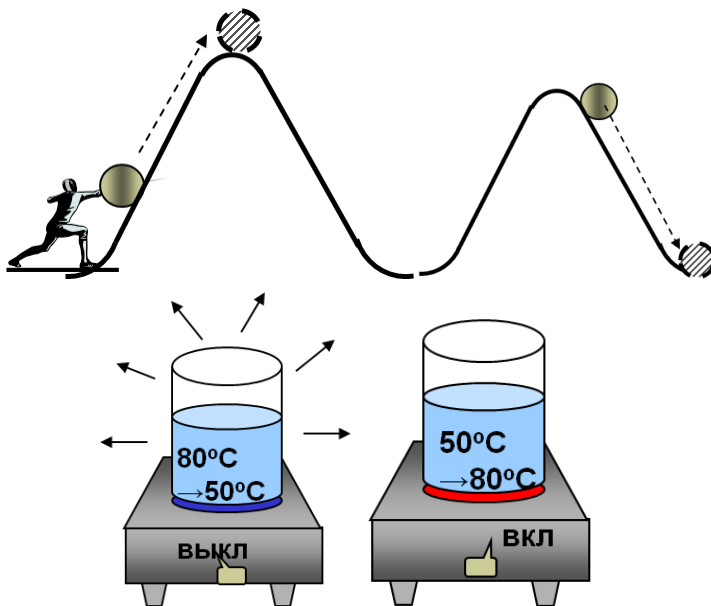
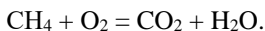
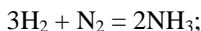


Рис. 14. Иллюстрация самопроизвольного процесса

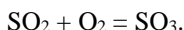
**Самопроизвольные обратимые процессы** – это такие химические процессы, которые могут самопроизвольно протекать в обоих направлениях.

Примерами таких реакций могут служить следующие:

– реакция получения аммиака



– реакция получения  $\text{SO}_3$



Остановимся более подробно на понятии обратимые процессы – в термодинамике обратимыми считают равновесные процессы, при которых бесконечно малое воздействие на систему, которая находится в состоянии равновесия, будет выводить ее из этого равновесия. При этом система сама при этом совершает максимальную работу. Приведем пример:

Некоторый газ находится в баллоне под определенным давлением.

1. Первый вариант – газ расширяется в пустоту, при этом он не совершает никакой работы, потому что ему не препятствует никакое внешнее воздействие

2. Второй вариант – выходу газа из баллона будет оказывать противодействие внешнее давление, точно равное давлению газа в баллоне. В этом случае газ не сможет покинуть баллон, так как окажется полностью «запертым» в нем.

3. Третий вариант – выходу газа из баллона будет препятствовать некоторое внешнее давление, которое мы уменьшим по сравнению со вторым вариантом на бесконечно малую величину. При этом газ, когда будет преодолевать внешнее противодействие, совершит максимальную работу. В данном случае будет действовать следующий принцип – чем на большую величину уменьшить внешнее давление, тем больше будет потеря при совершении работы газом. Из этого следует, что когда система совершает максимальную работу, то при этом не происходит потеря энергии в окружающую среду.

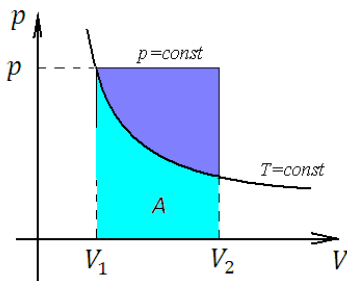


Рис. 15. График зависимости изменения давления

**Таким образом:**

1) работа обратимо протекающих процессов максимальна, работа реальных процессов всегда меньше;

2) чем выше степень необратимости процесса, тем меньше работа, производимая системой.

## **2.2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ, ЕГО ПРИЛОЖЕНИЕ К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ**

Для количественного описания закона сохранения энергии используют так называемый *I закон термодинамики*, который может быть применен к процессам, которые тесно связаны с некоторыми превращениями теплоты и работы.

*Закон сохранения энергии: энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно; она лишь превращается из одних видов в другие, причем, строго в эквивалентных количествах.*

Формулировка первого закона термодинамики была предложена в период начала развития тепловых машин и экономически выгодных двигателей. При этом были предприняты многочисленные попытки для создания такой тепловой машины, которая могла бы производить работу без затраты энергии – так называемый *двигатель первого рода*.

Первый закон термодинамики может быть сформулирован несколькими способами:

– в любой изолированной системе запас энергии остается постоянным;

– невозможно создать вечный двигатель *I* рода;

– теплота, подведенная к системе  $Q$ , расходуется на совершение системой работы  $A$  и на увеличение ее внутренней энергии  $\Delta U$ :

$$Q = \Delta U + A. \quad (2.1)$$

Тогда в дифференциальной форме для бесконечно малого изменения системы запишем следующее выражение:

$$\delta Q = dU + \delta A. \quad (2.2)$$

В общем работа – это сумма нескольких ее видов, которые качественным образом различаются между собой. Работа может быть механическая, магнитная, электрическая.

Как правило, в химической термодинамике все работы, кроме работы расширения или сжатия  $p\Delta V$ , считают *полезной работой*.

Тогда уравнения (2.1) – (2.2) примут вид:

$$Q = \Delta U + p\Delta V + A'; \quad \delta Q = dU + pdV + \delta A'$$

При условии, что в процессе совершается только работа расширения или сжатия, т.е  $A' = 0$ , то

$$Q = \Delta U + p\Delta V; \quad \delta Q = dU + pdV \quad (2.3)$$

В зависимости от того, в каких условия протекает термодинамический процесс, их описать можно следующим образом:

1. **Изохорный процесс** ( $V = \text{const}$ ,  $dV = 0$ ).

Изохорные процессы – это такие процессы, которые протекают при неизменном объеме системы в герметичных сосудах. При этом выделяющиеся в результате реакции продукты не будут удаляться из сферы реакции.

Например, при изохорном нагревании некоторого газа, находящегося в герметичном сосуде, подводимое тепло будет расходоваться только на увеличение внутренней энергии системы.

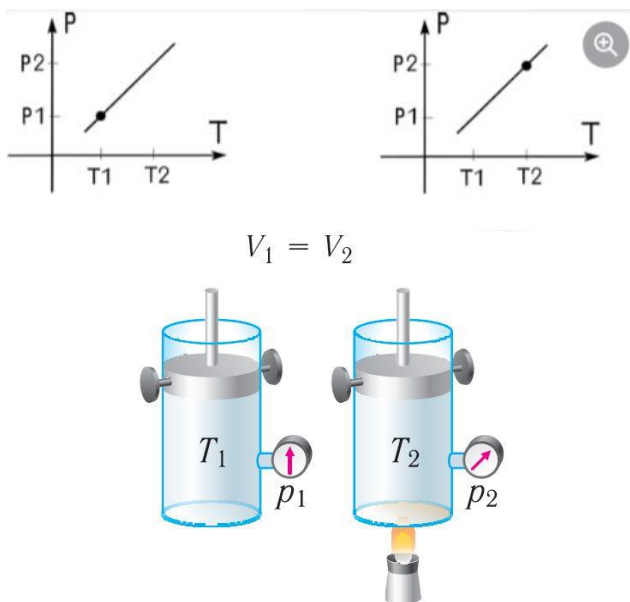


Рис. 16. Иллюстрация изохорного нагревания некоторого газа

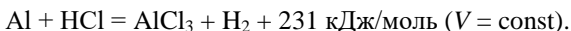
Так как при изохорном процессе работа расширения равна 0, поэтому вся теплота, которая будет подведена к системе, пойдет на увеличение внутренней энергии

$$\delta Q_v = dU, \quad Q_v = \Delta U.$$

Как мы помним, внутреннюю энергию системы возможно рассчитать как разность ее в конце и начале процесса  $\Delta U = U_2 - U_1$ , в рассмотренном нами примере внутренняя энергия системы будет повышаться  $\Delta U > 0$ . При этом тепловой эффект реакции будет с отрицательным знаком  $Q < 0$ , система поглощает тепло.

Рассмотрим еще один пример, когда в результате реакции выделяется тепло и ее также проводят при постоянном объеме.

Взаимодействие алюминия с соляной кислотой:



Если внутреннюю энергию системы измерять в изохорном изотермическом процессе, т.е. такую систему, в которую теплота не поступает из внешней среды, а выделяется в результате химической реакции, то очевидно, что выделяющуюся в данном процессе теплота будет приводить к уменьшению внутренней энергии системы и  $U_2 - U_1 = \Delta U < 0, Q > 0$ .

Таким образом, *теплота изохорного процесса равна изменению внутренней энергии и, следовательно, является функцией состояния.*

## 2. Изобарный процесс ( $p = \text{const}, dp = 0$ ).

Изобарные процессы – это такие процессы, которые протекают при постоянном давлении.

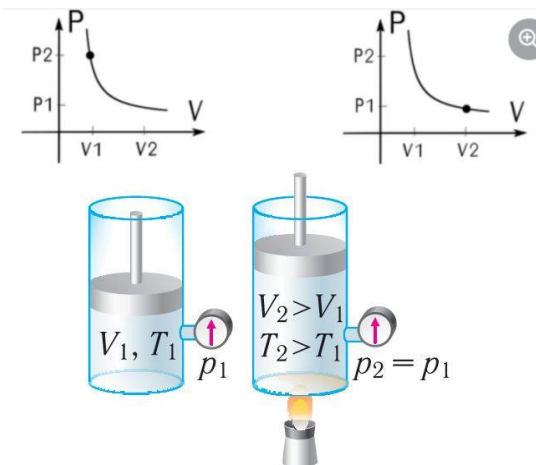


Рис. 17. Иллюстрация изобарного процесса

Согласно расчетам при изобарном процессе теплота будет меньше, чем при изохорном  $Q_p < Q_v$ . Это связано с тем, что некоторая часть внутренней энергии, которая высвобождается в данном изобарном процессе, будет расходоваться на совершение работы расширения, против внешнего давления

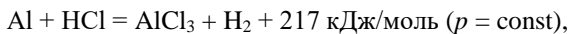
$$Q_v = Q_p + A,$$

где  $A = p\Delta V$  – работа расширения

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

Таким образом, в рассмотренном примере предложенная реакционная система будет совершать работу над окружающей средой. Эта работа будет считаться положительной  $A > 0$ .

Вернемся к нашей реакции взаимодействия алюминия с соляной кислотой. Если данную реакцию проводить при постоянном давлении, т.е. в изобарном процессе, то величина теплового эффекта будет отличаться от величины теплового эффекта изохорного процесса  $Q_p \neq Q_v$  в меньшую сторону.



$$Q_p < Q_v.$$

В результате данной реакции также выделяется газообразный продукт, но данное взаимодействие не приводит к увеличению давления в системе, так как расширяющейся газ будет преодолевать некоторое внешнее воздействие, поршень, будет подниматься вверх, а давление в реакторе останется неизменным.

Рассмотрим еще один случай, когда реакция протекает с уменьшением объема системы.

Например, реакция образования серного ангидрида



тогда очевидно, что

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

и

$$Q_p > Q_v.$$

Вследствие всего вышесказанного необходимо ввести некоторую новую термодинамическую функцию, которая будет учитывать как изменение внутренней энергии системы, так и совершаемую ей работу.

Так, если процесс проводить при постоянном давлении  $p = \text{const}$ , то теплота, которая подводится тем или иным образом к реакционной массе, будет тратиться на рост внутренней энергии и на совершение работы против внешнего давления.



$$Q_p = Q_v + p\Delta V;$$

$$Q_v = \Delta U;$$

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

Тогда после некоторых преобразований получим:  
работа расширения изобарного процесса:

$$A = p\Delta V = p(V_2 - V_1),$$

где  $V_1, V_2$  – объем системы в исходном и конечном состояниях.

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1);$$

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

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Обозначим  $H = U + pV$  и назовем эту величину **энтальпией системы**.

**Тогда для любого конечного процесса можно рассчитать разность энтальпий в начале и в конце химического превращения**

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

Рассмотрим как будет протекать изобарный процесс в идеальном газе. Тогда, согласно уравнению Менделеева–Клайперона, по которому

$$pV = nRT,$$

где  $p$  – это давление газа, к Па;  $V$  – объем газа, л;  $R$  – универсальная газовая постоянная 8,314 кДж/моль;  $T$  – температура, К, для исходного и конечного состояний газа 1 и 2 можем записать

$$pV_1 = n_1RT_1, \quad V_1 = \frac{n_1RT_1}{p},$$

$$pV_2 = n_2RT_2, \quad V_2 = \frac{n_2RT_2}{p}.$$

Тогда работа, совершаемая газом, выражается как

$$A = V_2 - V_1;$$

$$A = R(n_2T_2 - n_1T_1).$$

Если процесс протекает в изобарно-изотермических условиях при  $p, T = \text{const}$ , то примем, что

$$T = T_2 = T_1.$$

Тогда можно записать, что работа, совершенная газом, может быть вычислена по следующему уравнению

$$A = \Delta nRT,$$

где  $\Delta n = n_2 - n_1$ .

Как мы помним из теории, приведенной выше, теплота в изохорном и изобарном процессах  $Q_v$  и  $Q_p$  связаны между собой следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + p\Delta V, \\ Q_p &= Q_v + p\Delta V; \end{aligned} \quad (2.4)$$

– если реакция будет протекать при участии жидких или твердых веществ, то объем системы при этом изменяться не будет, тогда

$$\Delta V = 0; \quad Q_p = Q_v;$$

– если реакция протекает с участием газообразных веществ, при условии, что давления в системе небольшие, к ним может быть применено уравнение Менделеева–Клапейрона

$$p\Delta V = \Delta nRT.$$

При условии, что в реакции будут сохраняться постоянными температура и давление, то соответственно объем системы будет изменяться в зависимости от количества моль *газообразных* веществ, которые участвуют в реакции

$$\Delta n = \sum n_{\text{прод}}^{\text{газ}} - \sum n_{\text{исх}}^{\text{газ}},$$

значит

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT; \quad \Delta H = \Delta U + \Delta nRT.$$

## 12. Приложение I закона к термодинамическим процессам

Процесс	Уравнение I закона термодинамики	Уравнение для расчета работы расширения
Изохорный ( $V = \text{const}$ )	$\delta Q_v = dU,$ $Q_v = \Delta U$	$p\Delta V = 0$
Изобарный ( $p = \text{const}$ )	$\delta Q_p = dH,$ $Q_p = \Delta H$	$A = p\Delta V = R(n_2T_2 - n_1T_1),$ <u>при <math>p, T = \text{const}</math></u> $A = p\Delta V = \Delta nRT$

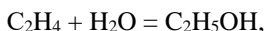
Докажем рассмотренные выше закономерности на примере некоторых задач.

### Задача 1

Чему будет равен тепловой эффект реакции гидратации этилена при  $T = 298$  К и  $Q_p = 47\,232$  Дж/моль.

$$Q_p = Q_V + \Delta nTR;$$

Запишем реакцию гидратации этилена



число молей газообразных веществ будет равно разности между числом молей продуктов реакции и исходных веществ.

$$\Delta n = n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - (n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}) = 1 - 1 - 1 = -1;$$

$$Q_V = Q_p + \Delta nTR = 47\,232 - (-1) \cdot 8,314 \cdot 298 = 49\,709 \text{ Дж/моль.}$$

### Задача 2

Водород находится в баллоне. Над газом была совершена некоторая работа равная 43 Дж. Внутренняя энергия водорода в баллоне возросла на 17 Дж. Рассчитайте, какое количество теплоты получил или может быть отдан газ в данном процессе

$$Q = \Delta U - p\Delta V;$$

$$Q = 17 - 43 = -26 \text{ Дж.}$$

## 2.3. ТЕРМОХИМИЯ

*Термохимия* изучает взаимосвязь химических и физико-химических процессов, идущих с тепловыми эффектами.

*Тепловой эффект* – это количество теплоты, которое система выделяет или поглощает в необратимо протекающем процессе.

В том или ином химическом превращении принимают участие некоторые совокупности атомов, которые характеризуют исходные вещества и продукты реакции. В молекулах реагирующих веществ происходит изменение химических связей и перегруппировка атомов. В связи с тем, что внутренняя энергия продуктов реакции и исходных веществ отличаются, в результате реакции происходит изменение внутренней энергии системы, которые сопровождаются совершением работы и тепловыми эффектами: экзо- и эндотермическими.

## 2.4. ЗАКОН ГЕССА И СЛЕДСТВИЯ ИЗ НЕГО. РАСЧЕТ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

Большинство химических процессов, как правило, протекают при постоянном объеме и давлении. Исходя из первого закона термодинамики мы выяснили, что, в изохорном процессе теплота – это есть изменение внутренней энергии, при этом в изобарном процессе – теплота будет равна изменению энтальпии системы.

$$Q_V = \Delta U; \quad Q_p = \Delta H.$$

Эти равенства определяют суть закона Гесса, который был открыт в 1836 г. русским химиком Г. И. Гессом в применении к химическим реакциям.

Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути проведения реакции, а определяется только начальным и конечным состоянием системы при следующих условиях:

- 1) процесс осуществляется при  $V = \text{const}$  или  $p = \text{const}$ ;
- 2) температура исходного и конечного состояний системы одинакова (однако это не означает, что она должна быть постоянной в течение всего процесса);
- 3) единственным видом работы является работа расширения (сжатия).

Если не выполняется хотя бы одно из условий, закон Гесса не работает.

Схематичное изображение действия закона Гесса представлено на рис. 18. Как следует из рисунка, продукты реакции превращаются из исходных вещества различными путями в одну стадию или несколько стадий.

Исходя из закона Гесса, тепловой эффект исследуемой реакции связан между собой соотношением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

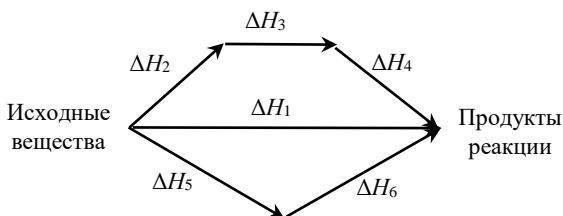


Рис. 18. Схема иллюстрации закона Гесса

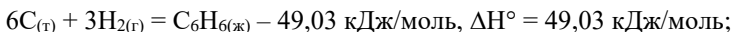
*Термохимическое уравнение* – это уравнение, в котором указано агрегатное состояние веществ и тепловой эффект реакции.

Например, термохимическое уравнение

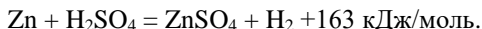
– получения этилацетата запишем следующим образом:



– реакция получения бензола из простых веществ



– реакция взаимодействия цинка с серной кислотой



В термохимических уравнениях обязательно следует указывать агрегатное состояние веществ, так символы (т), (ж), (г) в приведенных примерах указывают на твердое, жидкое и газообразное агрегатное состояние реагента и продуктов реакции.

Верхний индекс «°» у теплового эффекта указывает на то, что все реагенты взяты в стандартном состоянии.

В качестве *стандартных* принято принимать следующие условия:

$$P = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа} = 768 \text{ мм. рт. ст.},$$

$$T = 298 \text{ К}.$$

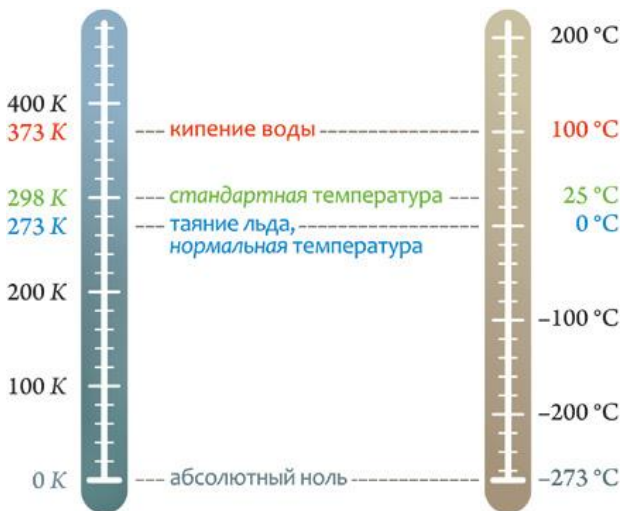


Рис. 19

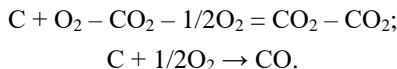
**Применение закона Гесса для расчета тепловых эффектов реакции.** Иногда тепловой эффект той или иной реакции определить экспериментально не представляется возможным или является весьма трудоемкой задачей. В этом случае применяют так называемый расчет тепловых эффектов химических реакций методом алгебраических преобразований:

Пусть при  $p = \text{const}$  протекают реакции:

- 1)  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \Delta H_1$ ;
- 2)  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \Delta H_2$ ;
- 3)  $\text{C} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \Delta H_3$ .

Экспериментально возможно определить тепловой эффект только для представленной реакции (1) и (2). Энтальпию для реакции (3) определить затруднительно ввиду того, что при горении углерода помимо угарного газа CO всегда образуется и углекислый газ  $\text{CO}_2$ .

Используя математические приемы мы с помощью сложения, вычитания или умножения можем посчитать тепловой эффект реакции (3). Так для этого нам потребуется лишь вычесть из реакции (1) реакцию (2), затем сократить одинаковые множители, и мы получим уравнение (3).

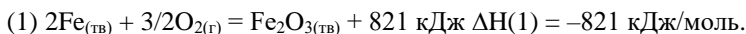


Подобные алгебраические действия можно осуществить и со значениями тепловых эффектов, тогда  $\Delta H_3$  будет равна

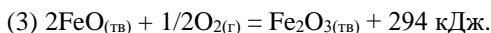
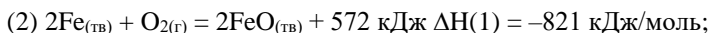
$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2.$$

Таким образом, определив опытным путем тепловые эффекты некоторых реакций, используя закон Гесса возможно вычислить тепловые эффекты других процессов, которые связаны с первыми системой термодимических уравнений.

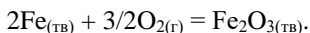
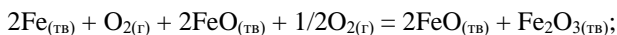
Приведем еще примеры подобных расчетов



Подобную реакцию можно осуществить еще через ряд последовательных реакций



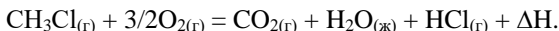
1) Проведем некоторые алгебраические преобразования – сложим уравнение (2) и (3), а далее сократим одинаковые слагаемые



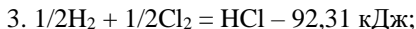
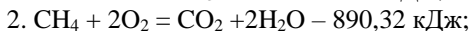
Подобное алгебраическое действие можно провести и с величинами тепловых эффектов реакций:

$$\Delta H(1) = \Delta H(2) + \Delta H(3) = -572 - 294 = -821 \text{ кДж};$$

2) Рассчитаем тепловой эффект реакции сгорания хлороформа

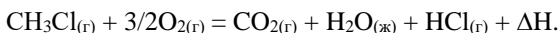
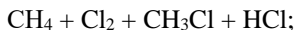


Для этого следует использовать следующие термодимические уравнения



Для того чтобы получить исходное уравнение следует провести следующие математические действия с уравнениями (1) – (4)

$$(1) + (2) + (3) + (4) = 0;$$



Из закона Гесса вытекают следующие следствия:

**1 следствие: тепловой эффект химической реакции, протекающей при температуре  $T$ , равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:**

$$\Delta_f H_T^0 = \sum_j (n_j \Delta_f H_{Tj}^0)_{\text{прод}} - \sum_i (n_i \Delta_f H_{Ti}^0)_{\text{исх}},$$

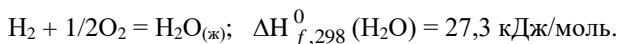
где  $\Delta_f H_T^0$  – стандартная энтальпия (теплота) образования вещества (индекс  $f$  означает «*formation*» – образование);  $n_j, n_i$  – стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ.

*Стандартная энтальпия (теплота) образования вещества – теплота образования 1 моль вещества при стандартных условиях (температура 298 К и  $P = 1$  атмосфера) из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии.*

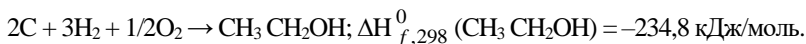
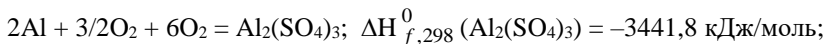
Тогда для любого вещества стандартную теплоту образования можно обозначить как  $\Delta_f H_{298}^0$ .

Стандартная энтальпия образования для простых веществ  $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2, \text{C}, \text{Cl}_2$  будет равна:  $\Delta_f H_{298}^0 = 0$ .

Например, термохимическое уравнение реакции образования воды из простых веществ  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  запишем

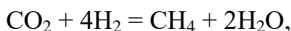


Образование сульфата алюминия из простых веществ можно записать следующим уравнением



Стандартные энтальпии веществ при  $T = 298 \text{ К}$  приведены в справочной литературе.

Приведем пример расчета теплового эффекта химической реакции:



протекающей в газовой фазе при стандартных условиях  $T = 298 \text{ К}$  и  $p = 1 \text{ атм.}$

Следовательно, в соответствии с формулой, тепловой эффект данной реакции равен:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \left( \Delta_f H_{298}^0 (\text{CH}_4, \text{г}) + 2\Delta_f H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{г}) \right) - \left( \Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}_2, \text{г}) \right).$$

Рассмотрим следующий пример. С учетом известных значений теплот образования участников реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{т})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})} + \Delta H_x$  вычислить ее тепловой эффект при стандартных условиях, если теплоты образования веществ при  $298 \text{ К}$  равны:

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}) = -821,32 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{CO}_{(\text{г})}) = -110,5 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393,51 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{Fe}_{(\text{т})}) = 0,00 \text{ кДж/моль}$$

(простое вещество, термодинамически стабильное при заданных условиях).

Согласно 4-му следствию из закона Гесса, имеем

$$\Delta H_{\text{реакции}} = 2\Delta H_{f,298}^0 (\text{Fe}_{(\text{т})}) + 3\Delta H_{f,298}^0 (\text{CO}_{2(\text{г})}) - \Delta H_{f,298}^0 (\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}) -$$

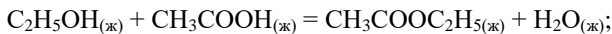
$$- 3\Delta H_{f,298}^0 (\text{CO}_{(\text{г})}) = -3 \cdot 393,51 + 821,32 - (-3 \cdot 110,5);$$

$$\Delta H_{\text{реакции}} = -27,71 \text{ кДж.}$$



И еще один пример.

Зная теплоты сгорания участников реакции при стандартных условиях, вычислить тепловой эффект реакции, приведенной ниже, при 298 К.



$$\Delta H_{298, \text{сгор}}^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) = -1366,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{сгор}}^0 (\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}) = -873,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{сгор}}^0 (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{ж})}) = -2254,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298, \text{сгор}}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 0 \text{ кДж/моль (вода не горит)};$$

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \Delta H_{298, \text{сгор}}^0 (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) + \Delta H_{298, \text{сгор}}^0 (\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}) -$$

$$- \Delta H_{298, \text{сгор}}^0 (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{ж})}) - \Delta H_{298, \text{сгор}}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) =$$

$$= -1366,9 - 873,8 - (-2254,2) - 0;$$

$$\Delta H_{\text{реакции}} = 13,5 \text{ кДж}.$$

**2 следствие: тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:**

$$\Delta_r H^0 = \sum_i (n_i \Delta_c H_i^0)_{\text{исх}} - \sum_j (n_j \Delta_c H_j^0)_{\text{прод}}, \quad (2.5)$$

где  $\Delta_c H^0$  – стандартная энтальпия (теплота) сгорания вещества (индекс «с» означает «combustion» – сгорание).

Стандартной энтальпией (теплотой) сгорания вещества называют энтальпию реакции полного окисления 1 моля вещества до высших оксидов. Теплоты сгорания высших оксидов принимаются равными 0.

Например, термохимическое уравнение реакции сгорания глюкозы запишется:

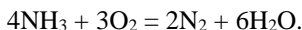


Это следствие обычно используют для расчета тепловых эффектов органических реакций.

Стандартная теплота сгорания относится к проведению процесса при  $p = 1$  атм. В термодинамические таблицы сведены стандартные теплоты сгорания, рассчитанные для температуры 298 К.

**Приведем пример расчета теплового эффекта реакции при постоянном объеме и постоянном давлении.**

Рассчитайте тепловой эффект реакции



Исходя из стандартных теплот образования при 298 К:

1) при постоянном давлении  $P = \text{const}$ ;

2) при постоянном объеме  $V = \text{const}$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{NH}_3 = -45,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{O}_2 = 0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{N}_2 = 0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{H}_2\text{O} = -241,8 \text{ кДж/моль}.$$

Тепловой эффект химической реакции при  $p = \text{const}$

$$\begin{aligned} \Delta H_{f,p\text{-ции}}^0 &= (6\Delta H_{f,298}^0 \text{H}_2\text{O} + 2\Delta H_{f,298}^0 \text{N}_2) - \\ &- (4\Delta H_{f,298}^0 \text{NH}_3 - 3\Delta H_{f,298}^0 \text{O}_2) = 6(-241,8) + \\ &+ 2 \cdot 0 - 4(-459) - 3 \cdot 0 = -1267,2 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Тепловой эффект химической реакции при  $V = \text{const}$

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

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V;$$

$$pV = nRT;$$

$$p = \frac{nRT}{V};$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT;$$

$$\Delta n = \sum n_{\text{прод}}^{\text{газ}} - \sum n_{\text{исх}}^{\text{газ}} = (2 + 6) - (4 + 3) = 1;$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta H + nRT = 1\,267\,200 - 1 \cdot 8,314 \cdot 298 = \\ &= -1\,269\,678 \text{ Дж} = -1269,7 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

### Пример

Тепловой эффект диссоциации карбоната кальция при стандартной температуре и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  Па равен 123 288 Дж. Как изменится тепловой эффект данной реакции, если процесс проводить при той же температуре, но в закрытом сосуде  $V = \text{const}$ .

Тепловой эффект реакции при постоянном давлении  $\Delta H_{f,p-ции}^0$  и постоянном объеме  $\Delta U_{f,p-ции}^0$  связаны между собой известным выражением:

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

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V;$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT.$$

Диссоциация карбоната кальция протекает по уравнению



В данной реакции происходит выделение 1 моль  $\text{CO}_2$ , в этом случае  $\Delta n = 1$ .

Таким образом

$$\Delta U = \Delta H - RT.$$

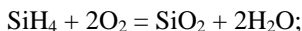
Следовательно, тепловой эффект разложения карбоната кальция в закрытом сосуде при постоянном  $V$  будет меньше

$$\Delta U = 125\,980 - 8,314 \cdot 1100 = 116\,835 \text{ Дж.}$$

### Пример

Рассчитайте, сколько теплоты будет выделяться, если сжечь 2 м<sup>3</sup> силана при стандартных условиях и если реакцию провести в реакторе постоянного объема при  $V = \text{const}$ .

Силан сгорает в атмосфере кислорода согласно следующему уравнению



$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ SiH}_4 = 34,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ SiO}_2 = -910,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ O}_2 = 0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0 \text{ H}_2\text{O} = -285,83 \text{ кДж/моль}.$$

Тепловой эффект этой реакции при постоянном давлении можно вычислить по следствию из закона Гесса

$$\Delta H_{f,p-ции}^0 = 2(\Delta H_{f,298}^0 \text{H}_2\text{O}) + \Delta H_{f,298}^0 \text{SiO}_2 - (\Delta H_{f,298}^0 \text{SiH}_4) + 2\Delta H_{f,298}^0 \text{O}_2 = -910,7 + 2(-285,83) - 34,7 + 2 \cdot 0 = -1548,06 \text{ кДж.}$$

При сгорании 2 м<sup>3</sup> SiH<sub>4</sub> в моль это выражается

$$n_{\text{SiH}_4} = \frac{pV_{\text{SiH}_4}}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 2}{8,314 \cdot 298} = 81,8 \text{ моль;}$$

$$Q_p = 81,8 \cdot -1517,06 = -124\,095 \text{ кДж.}$$

*Выделяется – 124,095 кДж/теплоты.*

При условии, что объем ректора будет постоянным  $V = \text{const}$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT;$$

$$\Delta U = -1548,06 - (-3) \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -1555,42 \text{ кДж;}$$

$$Q_v = -81,8 \cdot -1555,42 = -127\,233 \text{ кДж.}$$

**Теплотой растворения** называется количества тепла, поглощаемое или выделяемое при переходе твердого, жидкого или газообразного вещества в раствор. Растворение соли в воде протекает в два этапа: разрушение кристаллической решетки, это процесс протекает с поглощением тепла (эндотермический процесс) и сольватация ионов, образовавшихся в результате растворения – экзотермический процесс.

Энтальпия растворения соли  $\Delta H$  складывается из двух составляющих – энтальпии разрушения кристаллической решетки  $\Delta H_1$  и энтальпии сольватации  $\Delta H_2$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Энтальпия растворения соли может быть как положительной ( $\Delta H > 0$ ) величиной, так и отрицательной ( $\Delta H < 0$ ) в зависимости от соотношения составляющих.

Теплота растворения зависит от концентрации образующегося раствора.

Энтальпию растворения можно классифицировать на *молярную, удельную, интегральную и дифференциальную*.

Количество теплоты, которое поглощается или выделяется при растворении 1 моля или 1 г твердого вещества соответственно называют *молярной и удельной энтальпией*, и обозначают –  $q$ , кДж/г.

Количество теплоты, которое поглощается или выделяется в таком количестве растворителя, чтобы получился раствор определенной концентрации, называют *интегральной энтальпией растворения*, и обозначают  $-\Delta H_{m, k}$  Дж/моль, кДж/г.

Тепловой эффект растворения 1 моля или 1 г вещества в таком объеме растворителя, что изменение его концентрации при растворении соли можно считать равным нулю, называют *дифференциальной энтальпией растворения*.

В опытах при калориметрических измерениях определяют интегральную энтальпию растворения и затем расчетным путем находят значения дифференциальной теплоты растворения.

Теплой эффект процесса растворения соли  $Q$ , кДж в калориметрической системе определяется экспериментально по изменению температуры в калориметре  $\Delta t$

$$Q = \left( m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} + \sum_{i \geq 3}^n m_i c_i \right) \Delta t,$$

где  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  – масса воды, г;  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  – теплоемкость воды,  $4,18 \cdot 10^{-3}$  кДж/(г/К),  $m_i$ ,  $c_i$  – масса и теплоемкость составных частей калориметра (стакана, термометра, мешалки).

Параметры составных частей калориметра можно считать постоянными величинами в процессе эксперимента и обозначить их сумму символом  $K$ , называемым *постоянной калориметра* – количество тепла, которое необходимо подвести к участвующей в теплообмене части калориметра, чтобы поднять ее температуру на 1 К.

Тогда уравнение можно записать

$$Q = (K + m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}) \Delta t.$$

Для определения постоянной калориметра следует определить тепловой эффект процесса растворения соли с известной теплотой растворения (например KCl)

$$Q_{\text{KCl}} = (K + m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}) \Delta t;$$

$$K = \frac{Q_{\text{KCl}}}{\Delta t} - m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}};$$

$$Q_{\text{KCl}} = n_{\text{KCl}} \Delta H_{m\text{KCl}},$$

где  $\Delta H_{m\text{KCl}}$  – интегральная теплота растворения, кДж/моль;  $n_{\text{KCl}}$  – количество моль KCl

$$Q_{\text{KCl}} = m_{\text{KCl}} / M_{\text{KCl}} \Delta H_{\text{мKCl}},$$

отсюда постоянную ячейки можно найти

$$K = \frac{m_{\text{KCl}} \Delta H_{\text{мKCl}}}{M_{\text{KCl}} \Delta t} - m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}.$$

$\Delta H_{\text{мKCl}}$  находим по таблице, исходя из мольной концентрации приготовленного раствора KCl.

Теперь, зная постоянную ячейки, теплоту растворения неизвестной соли можно определить по уравнению:

$$Q_x = (K + m_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}) \Delta t.$$

Удельная теплота растворения неизвестной соли, кДж/г равна:

$$q = Q_x / m_x.$$

Интегральная теплота растворения неизвестной соли, кДж/моль будет равна:

$$\Delta H_{\text{мx}} = Q_x M_x / m_x.$$

## 12. Интегральная теплота растворения некоторых солей в зависимости от моляльной концентрации раствора

$C_m$ , моль/кг	$\Delta H$ кДж/моль					
	KBr	NaCl	KCl	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl
0,05	20,29	4,18	17,51	25,82	34,94	15,02
0,1	20,33	4,25	17,55	25,75	34,77	15,10
0,2	20,29	4,27	17,57	25,56	–	15,19
0,3	20,25	4,28	17,55	25,38	–	15,23

### Задача

Вычислите, какой будет теплота растворения и интегральная теплота растворения нитрата аммония, если при растворении 2,079 г этой соли в 529,4 г воды температура понизилась на 1,024 К. Удельная теплоемкость раствора равна  $4,959 \cdot 10^{-3}$  кДж/(г·К). Теплоемкость калориметра составляет 182,25 Дж/К.

В результате растворения NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в воде температура раствора понизилась на 1,024 К. Следовательно, процесс растворения проходил с поглощением некоторого количества теплоты, которая была получена

на – за счет охлаждения раствора и калориметра. Рассчитаем теплоту растворения нитрата аммония по формуле:

$$Q_{\text{раств}} = \frac{(C_{\text{уд(р-ра)}} m_{\text{р-ра}} + K) \Delta T}{n_{\text{в-ва}}};$$

$$m_{\text{р-ра}} = 529,4 + 2,323 = 531,723;$$

$$n_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \frac{2,323}{53,5} = 0,043 \text{ моль};$$

$$Q_{\text{раств}} = \frac{\left( 49,59 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}} \cdot 531,723 \text{ г} + 182,25 \frac{\text{Дж}}{\text{г}} \right) \cdot 1,024 \text{ К}}{0,043 \text{ моль}} =$$

$$= -632,26 \text{ Дж/моль}.$$

## 2.5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ. УРАВНЕНИЕ КИРХГОФА

Часто реальные процессы протекают при температуре, отличной от 298 К. Поэтому необходимо установить, как влияет температура на тепловой эффект химической реакции. Для этого необходимо ввести понятие теплоемкости вещества (системы).

### **Понятие о теплоемкости веществ**

**Теплоемкость** – количество теплоты, необходимое для нагревания единичного количества вещества на 1 К (при отсутствии химической реакции, переходов вещества из одного агрегатного состояния в другое).

**Удельная теплоемкость** – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 г вещества на 1 К.

Удельная теплоемкость является экстенсивным термодинамическим параметром: теплоемкость 100 г воды в 100 раз больше теплоемкости 1 г воды. Единицы измерения Дж/(г·К).

**Молярная теплоемкость** – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль вещества на 1 К.

Молярная теплоемкость является интенсивным термодинамическим параметром (не зависит от массы вещества). Единицы измерения Дж/(моль·К).

Молярная и удельная теплоемкости связаны соотношением:

$$C = C_{\text{уд}} M,$$

где  $M$  – молярная масса.

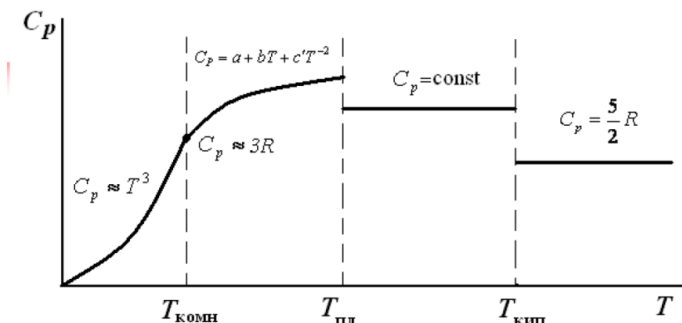


Рис. 20

**Уравнение Кирхгофа** позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических реакций при любой температуре.

Закон Киргоффа – температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции, равен изменению теплоемкости веществ в результате протекания этого процесса.

Температурным коэффициентом теплового эффекта называется величина, показывающая, как изменится тепловой эффект при изменении температуры на 1 К.

Уравнения Киргоффа для изобарного и изохорного процесса можно записать следующим образом

а) *Изобарный процесс*  $p = \text{const}$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p;$$

б) *Изохорный процесс*  $V = \text{const}$

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \Delta C_V;$$

$$\Delta C = \sum n C_{\text{прод}} - \sum n C_{\text{исх}}.$$

Для того чтобы рассчитать тепловые эффекты химической реакции при любой заданной температуре уравнение Киргоффа следует проинтегрировать, тогда получим

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p; \quad d\Delta H = \Delta C_p dT;$$

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d\Delta H = \int_{\Delta T_1}^{\Delta T_2} \Delta C_p dT; \quad \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{\Delta T_1}^{\Delta T_2} \Delta C_p dT.$$



Это уравнение можно решить в двух приближениях

1. Обозначим, что  $\Delta C_p = \text{const}$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{\Delta T_1}^{\Delta T_2} \Delta C_p dT = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1);$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1);$$

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

$$\begin{aligned} \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{\Delta T_1}^{\Delta T_2} \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} = \Delta H_1 + \Delta a(T_2 - T_1) + \\ + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \Delta c' \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \end{aligned}$$

где  $a, b, c, c'$  – эмпирические коэффициенты, вычисленные на основе экспериментальных данных.

Для органических веществ коэффициент  $c' = 0$ , для неорганических –  $c = 0$ . Для многих веществ коэффициенты  $a, b, c, c'$  приведены в справочниках.

Анализ уравнения Кирхгофа.

– если  $\Delta C_p > 0$ , то с повышением температуры тепловой эффект реакции будет возрастать;

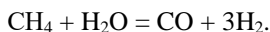
– если  $\Delta C_p < 0$ , с повышением температуры тепловой эффект реакции уменьшается;

– если  $\Delta C_p = 0$ , то тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

## Примеры решения задач

### Задача 1

Рассчитайте тепловой эффект пиролиза метана реакции при стандартных условиях 298 К (табличные значения) и при температуре 1300 К



Таблица

	$\Delta H_{298}^0$	$a$	$b$	$c'$	$c$
CH <sub>4</sub>	-74,85	14,32	74,66	-	-17,43
H <sub>2</sub> O	-241,81	30,00	10,71	0,33	
CO	-110,53	28,41	4,10	-0,46	
H <sub>2</sub>	0	27,28	3,26	0,50	

1. Рассчитаем тепловой эффект при температуре 298 К

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{298}^0 + 3\Delta H_{298}^0(\text{H}_2) - \Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{298}^0(\text{CH}_4),$$

$$\Delta H_{298} = -110,53 + 3 \cdot 0 - (-74,85) - (-241,85) = 206,13 \text{ кДж.}$$

2. Рассчитаем тепловой эффект реакции при 1300 К

Для начала рассчитаем значения изменения эмпирических коэффициентов реакции

$$\Delta a = a_{\text{CO}} + 3a_{\text{H}_2} - b_{\text{CH}_4} - a_{\text{H}_2\text{O}} = 28,41 + 3 \cdot 27,28 - 14,32 - 30,00 = 65,93;$$

$$\Delta b = b_{\text{CO}} + 3b_{\text{H}_2} - b_{\text{CH}_4} - b_{\text{H}_2\text{O}} = (4,10 + 3 \cdot 3,26 - 74,66 - 10,71) \cdot 10^3 =$$

$$= 71,49 \cdot 10^3;$$

$$\Delta c = -b_{\text{CH}_4} = -17,43 \cdot 10^{-6};$$

$$\Delta c' = c'_{\text{CO}} + 3c'_{\text{H}_2} - c'_{\text{CH}_4} - c'_{\text{H}_2\text{O}} = (-0,46 + 3 \cdot 0,50 - 0,33) \cdot 10^5 = 0,61 \cdot 10^5.$$

Рассчитаем тепловой эффект реакции согласно уравнению

$$\Delta H_{1300} = \Delta H_{298} + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) +$$

$$+ \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \Delta c' \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

$$\Delta H_{1300} = \Delta H_{298} + 65,38(1300 - 298) + \frac{71,49 \cdot 10^{-3}}{2}(1300^2 - 298^2) +$$

$$+ \frac{17,43 \cdot 10^{-6}}{3}(1300^3 - 298^3) + 0,61 \cdot \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{1200} \right) = 323,5 \text{ кДж.}$$

## Задачи для самостоятельного решения

Рассчитайте тепловой эффект реакции при стандартной температуре 298 К и заданной температуре, согласно вашему варианту

Таблица

№	Реакция	Температура
1	$\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4$	630
2	$4\text{FeS} + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2\uparrow$	500
3	$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	700
4	$2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2\uparrow$	200
5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HI} \rightarrow 2\text{FeI}_2 + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	230
6	$\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2$	900
7	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	145
8	$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HNO}_3$	230
9	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	500
10	$\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}_{(\text{конц.})} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	400

## 2.6. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

Первый закон термодинамики позволяет рассчитать тепловые эффекты различных процессов и работу, совершаемую системой, но ничего не говорит о направлении самопроизвольного протекания процесса.

*Второй закон термодинамики устанавливает возможность, направление и предел протекания самопроизвольных процессов.* С его помощью можно предсказать направление процесса, не прибегая к дополнительному эксперименту, и определить необходимое изменение условий, позволяющее провести процесс в нужном направлении.

Должна существовать какая-то функция состояния системы, характеризующая рассеянную энергию, недоступную для совершения работы.

Эта функция введена Клаузиусом в 1865 г. и названа *энтропией S*.

*Энтропия* – это функция состояния, изменение которой равно приведенной теплоте, сообщенной системе в обратимом процессе:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T} \quad \text{или} \quad dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}.$$

Эти выражения являются *математической записью II закона термодинамики для обратимых процессов.*

В общем виде II закон термодинамики записывается

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}, \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Знак « $\Rightarrow$ » относится к обратимым процессам, « $\geq$ » – к необратимым.

Необходимо отметить, что *изменение энтропии одинаково как при обратимом, так и при необратимом процессах,* но во втором случае происходит большее обесценивание энергии, т.е. переход энергии в состояние, не способное производить работу.

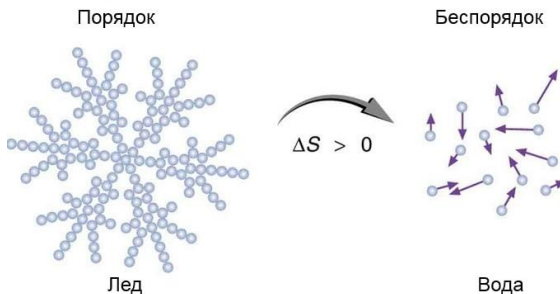
### **Свойства энтропии. Энтропия – критерий направления самопроизвольного процесса в изолированной системе**

**1. Энтропия – функция состояния системы,** т.е. ее изменение  $\Delta S$  зависит только от энтропии исходного и конечного состояний системы.

**2. Энтропия характеризует вероятность реализации системы.** Чем больше энтропия, тем больше способов реализации системы. Например, энтропия возрастает при распаде молекул на отдельные фрагменты, при переходе вещества из твердого в жидкое и газообразное состояние при постоянной температуре, при нагревании вещества (так как усиливается тепловое движение молекул и возрастает беспорядок). Количественно эта взаимосвязь выражается формулой Больцмана

$$S = k \ln W,$$

где  $W$  – термодинамическая вероятность;  $k$  – константа Больцмана,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.



**Рис. 21**

$W$  – это число микросостояний системы, с помощью которых реализуется данное макросостояние.

*Пример:* распределение 8 различных шаров по 4 различным коробкам



$$W = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_i!},$$

$W$  – число способов распределения шаров по коробкам;  $N$  – число шаров, участвующих в распределении по коробкам;  $i$  – порядковый номер коробки

$$W_I = \frac{8!}{8!0!0!0!} = \frac{8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1} = \frac{940}{940} = 1;$$

$$S_I = k \ln 1 = 0 \text{ Дж/К};$$

$$W_{II} = \frac{8!}{2!2!2!2!} = \frac{8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1} = \frac{940}{8} = 118;$$

$$S_{II} = k \ln 90 = 7,2 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/К};$$

$$S_{II} \gg S_I.$$

### **Выводы:**

1. Наиболее выгодно равномерное распределение (система II) – максимальная энтропия

2. Энтропия полностью упорядоченной системы равна 0 (система I)

**Энтропия идеального кристалла равна 0 при 0 К – 3-й Закон Термодинамики.**

Возможен расчет АБСОЛЮТНОГО значения энтропии (в отличие от внутренней энергии).

3. Энтропия – критерий направления самопроизвольного процесса в изолированной системе.

В изолированных системах отсутствует подвод теплоты из внешней среды ( $Q = 0$ ), поэтому, согласно II закону термодинамики (2), в изолированной системе энтропия либо остается постоянной

в состоянии равновесия, либо возрастает при необратимом (самопроизвольном) течении процесса. Рост энтропии продолжается до установления равновесного состояния, при этом значение энтропии максимально  $S_{\max}$ .

***Расчет изменения энтропии при фазовом переходе, нагревании (охлаждении), при протекании химической реакции.***

Для реальных (необратимых) процессов II закон термодинамики записывается в виде неравенства, что затрудняет расчет изменения энтропии  $\Delta S$  при их протекании. Но энтропия – функция состояния системы, и ее изменение не зависит от пути проведения процесса. Поэтому для расчета  $\Delta S$  при протекании различных процессов воспользуемся уравнением закона для обратимых процессов:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}.$$

***Изменение энтропии при фазовых превращениях.***

*Фазовое превращение (фазовый переход)* – процесс, связанный с изменением агрегатного состояния вещества.

Характерной особенностью этих процессов является то, что они протекают при постоянной температуре – температуре фазового перехода  $T_{\text{ф.п.}}$ .

Тогда, согласно II закону термодинамики

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{Q_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}, \quad (2.6)$$

где  $Q_{\text{ф.п.}}$  – тепловой эффект фазового перехода.

При  $p = \text{const}$  теплота равна изменению энтальпии:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}. \quad (2.7)$$

***Изменение энтропии при нагревании или охлаждении жидкостей или твердых тел:***

а) *Изохорный процесс.* Процесс протекает при постоянном  $V = \text{const}$ ,  $C_V = \text{const}$

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1};$$

б) *Изобарный процесс.* Процесс протекает при постоянном  $p = \text{const}$ ,  $C_p = \text{const}$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1};$$

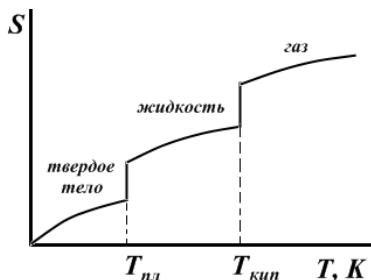


Рис. 22

в) Изохорный процесс  $p = \text{const}$ , теплоемкость зависит от температуры

$$\Delta S = n \left[ a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right].$$

### Примеры решения задач

**Пример 1.** Чему будет равно изменение энтропии при нагревании 3 моль Ni от 25 до 727 °С, если температура плавления никеля равна 321 °С и теплота плавления равна 6109 Дж/моль. Теплоемкость не зависит от температуры и равна 29,83.

Процесс нагревания Ni состоит из трех фазовых переходов:

- 1) нагревание твердого металла до температуры его плавления;
- 2) процесс плавления никеля;
- 3) нагревание жидкого никеля.

1. Расчет изменения энтропии в 1 стадии

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$\Delta S = 3 \cdot 29,83 \ln \frac{594}{298} = 48,54 \text{ кДж/моль.}$$

2. Расчет изменения энтропии на 2 стадии

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}};$$

$$\Delta S = \frac{6109}{594} = 10,28 \text{ Дж/К.}$$

### 3. Расчет энтропии на 3 стадии

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$\Delta S = 3 \cdot 29,83 \ln \frac{1000}{594} = 57,84 \text{ Дж/моль.}$$

4. *Общий прирост энтропии будет составлять сумму по трем процессам*

$$\Delta S = 48,54 + 10,28 + 57,84 = 116,68 \text{ Дж/К.}$$

**Пример 2.** Чему будет равно изменение энтропии при переходе 0,4 моль воды в пар при изменении температуры от 0 до 200 °С. При этом удельная теплота испарения воды равна 2,255 кДж/г. Теплоемкость воды в жидком состоянии от температуры не зависит  $C_p^{\text{H}_2\text{O}(r)} = 4,70 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$ . Теплоемкость пара зависит от изменения температуры и выражается следующим уравнением:  $C_p^{\text{H}_2\text{O}(ж)} = 28,00 + 11,71 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$

Процесс превращения воды в пар состоит из трех последовательных стадий:

- 1) подогрев жидкой воды от 0 °С до температуры кипения 100 °С;
- 2) испарение воды и переход ее в пар при температуре 100 °С;
- 3) разогрев водяного пара от начальной температуры 100 °С до конечной температуры 200 °С.

1. *Рассчитаем изменение энтропии в первой стадии*

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1};$$

$$\Delta S = 0,4 \cdot 75,30 \ln \frac{373}{273} = 8,14 \text{ Дж/К.}$$

2. *Рассчитаем изменение энтропии в процессе перехода воды в пар (фазовый переход)*

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}};$$

$$\Delta S = \frac{0,4 \cdot 2255 \cdot 18}{373} = 43,52.$$



### 3. Рассчитаем изменение энтропии в третьей стадии

$$\Delta S = \left[ n \left( a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) \right) \right],$$

$$\Delta S = \left[ 0,2 \left( 30 \ln \frac{473}{373} + 10,71 \cdot 10^{-3} (473 - 373) \right) \right] = 0,96 \text{ Дж/К.}$$

4. *Общий прирост энтропии будет составлять сумму по трем процессам*

$$\Delta S = 8,14 + 43,52 + 0,96 = 52,62 \text{ Дж/К.}$$

*Изменение энтропии в ходе химической реакции (при  $T = \text{const}$ ).*

Так как энтропия – функция состояния, то ее изменение в ходе химической реакции можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S = \sum_j (\nu_j S_j)_{\text{прод.}} - \sum_i (\nu_i S_i)_{\text{исх.}},$$

где  $S_j$ ,  $S_i$  – энтропии продуктов реакции и исходных веществ соответственно при температуре реакции;  $\nu_j$ ,  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты.

В справочной литературе приведены стандартные энтропии веществ при температуре 298 К.

Если реакция протекает при температуре, отличной от 298 К, то энтропию вещества рассчитывают по уравнению, приняв для удобства за  $T_1$  температуру 298, а за  $T_2$  – температуру реакции:

$$S_T = S_{298} + \Delta C_p \ln \frac{T}{298},$$

где  $\Delta C_p$  – разность между изобарными теплоемкостями продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

## 2.7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И НАПРАВЛЕНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Изменение энтропии однозначно определяет направление и предел самопроизвольного протекания процесса только для изолированных систем: если в результате расчета окажется, что  $\Delta S > 0$ , процесс пойдет самопроизвольно, при  $\Delta S = 0$  – состояние равновесия, если  $\Delta S < 0$ , процесс самопроизвольно протекать не будет.

На практике приходится иметь дело преимущественно с системами, взаимодействующими с окружающей средой. В качестве критерия оценки направления самопроизвольных процессов в таких системах используются термодинамические потенциалы.

*Термодинамическим потенциалом* называют функцию состояния, убыль которой в обратимо протекающем процессе при постоянстве определенных параметров равна максимальной полезной работе.

Наибольшее значение имеют два основных термодинамических потенциала: энергия Гельмгольца  $F(T, V)$  и энергия Гиббса  $G(T, p)$ . В скобках указаны параметры, функциями которых являются термодинамические потенциалы.

Чтобы получить представление о термодинамических потенциалах, воспользуемся объединенным математическим выражением первого и второго законов термодинамики.

I закон термодинамики:

$$\delta Q = dU + pdV + \delta A'.$$

II закон термодинамики:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{или} \quad TdS \geq Q.$$

Объединенное математическое выражение:

$$TdS \geq dU + pdV + \delta A'; \quad dU + pdV - TdS \leq -\delta A'. \quad (2.8)$$

Рассмотрим соответствующие процессы.

1. *Изобарно-изотермический процесс* ( $p, T = \text{const}$ ).

Уравнение (2.8) запишется:

$$d(\underbrace{U + pV}_{H} - TS) \leq -\delta A';$$

$$d(H - TS) \leq -\delta A',$$

где  $H - TS = G$  – *свободная энергия Гиббса*. При  $p, T = \text{const}$  изменение энергии Гиббса связано с выполнением полезной работы:

$$dG \leq -\delta A'.$$

В обратимо протекающем процессе  $A' = A'_{\text{max}}$ . Тогда

$$dG = -\delta A'_{\text{max}}; \quad \Delta G = -A'_{\text{max}}.$$

Таким образом, *свободная энергия Гиббса является изобарно-изотермическим потенциалом*, так как ее уменьшение характеризует максимальную работу этого процесса.

Если единственным видом работы является работа расширения (сжатия), т.е.  $A' = 0$ , то в необратимом, а, следовательно, *самопроизвольно протекающем процессе*

$$\Delta G < 0.$$

2. *Изохорно-изотермический процесс* ( $V, T = \text{const}, pdV = 0$ ).

Уравнение примет вид

$$d(U - TS) \leq -\delta A',$$

где  $U - TS = F$  – *свободная энергия Гельмгольца*. При  $V, T = \text{const}$  изменение энергии Гельмгольца связано с выполнением полезной работы:

$$dF \leq -\delta A'.$$

В обратимо протекающем процессе

$$dF = -\delta A'_{\text{max}};$$

$$\Delta F = -A'_{\text{max}}.$$

Таким образом, *свободная энергия Гельмгольца является изохорно-изотермическим потенциалом*.

Если  $A' = 0$ , то в самопроизвольно протекающем процессе

$$\Delta F < 0.$$

*Неравенства являются условием самопроизвольного протекания процесса при постоянстве соответствующих параметров*: самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые приводят к понижению свободной энергии системы; система приходит в состояние равновесия, когда свободная энергия достигает минимального значения.

Изменение соответствующего термодинамического потенциала в ходе какого-либо процесса, протекающего при температуре  $T$ , вычисляют по уравнению Гиббса–Гельмгольца:

– для изобарно-изотермического процесса

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T; \quad (2.9)$$

– для изохорно-изотермического процесса

$$\Delta F_T = \Delta U_T - T\Delta S_T. \quad (2.10)$$

$\Delta H$  и  $\Delta U$  – изменение полной энергии в системе при  $p = \text{const}$  и  $V = \text{const}$  соответственно;  $\Delta G$  и  $\Delta F$  – энергия, которая связана с производством полезной работы;  $T\Delta S$  – энергия, которая перешла в энергию хаотичного (теплового) движения частиц, вследствие чего она уже не может перейти в работу. Поэтому  $\Delta G$  и  $\Delta F$  называют еще свободной энергией, а  $T\Delta S$  – связанной энергией.

### 13. Критерии оценки направления самопроизвольного протекания процессов

Критерий оценки	Ограничения	Условие равновесия	Условие протекания самопроизвольного процесса
Энтропия $S$	Изолированная система	$\Delta S = 0,$ $S = S_{\text{max}}$	$\Delta S > 0$
Изобарно-изотермический потенциал $G$	$p, T = \text{const}$	$\Delta G = 0,$ $G = G_{\text{min}}$	$\Delta G < 0$
Изохорно-изотермический потенциал $F$	$V, T = \text{const}$	$\Delta F = 0,$ $F = F_{\text{min}}$	$\Delta F < 0$

Легко установить связь между  $\Delta G$  и  $\Delta F$ . Вычитая из уравнения (2.9) уравнение (2.10), и учитывая, что  $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT$ , получим:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta nRT. \quad (2.11)$$

Термодинамические потенциалы могут играть роль характеристических функций. Это значит, что с помощью их производных можно выразить свойства системы, необходимые для ее характеристики.

Например, изобарно-изотермический потенциал является функцией двух параметров – давления и температуры, т.е.

$$G = f(p, T).$$

Запишем  $dG$  в виде суммы частных производных

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT.$$

Учитывая, что

$$G = H - TS = U + pV - TS,$$

получаем:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V; \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S.$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

В учебном пособии изложены теоретические основы химической термодинамики и кинетики.

Рассмотрены вопросы термохимии, самопроизвольности протекающих процессов в различных условиях существования термодинамических систем, химического равновесия (степень превращения веществ, влияние давления или концентрации, а также температуры на смещение равновесия), термодинамики растворов электролитов (степень и константа диссоциации, активность и электропроводность растворов слабых и сильных электролитов) и термодинамики гальванического элемента.

В разделе «кинетика химических реакций» раскрыты основные понятия формальной кинетики и теории активированного комплекса: скорость, константа скорости, кинетический и формальный порядок, период полупревращения, температурный коэффициент Вант-Гоффа, путь реакции, активированный комплекс, потенциальный барьер реакции, эмпирическая энергия активации, истинная энергии активации, энтропия, тепловой эффект активации и трансмиссионный коэффициент элементарного акта химической реакции, абсолютная скорость химической реакции.

Даны аналитические и графические методы установления кинетического порядка реакции, периода полупревращения и эмпирической энергии активации.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### Расчет кинетики химических реакций методом Эйлера

```
Program kin;
type arr=array[1..4] of real;
const Ca0=0.8;Cb0=0.0;Cc0=0.0;Cd0=0;
k1=0.38;k2=0.27;
tk=10.0;h=1.0;
var
c,f:arr;
t:real;
i:integer;
F1:text;
Procedure pr(c:arr;var f:arr);
begin
f[1]:=-k1*c[1];
f[2]:=k1*c[1]-k2*c[2]*c[3]*c[3];
f[3]:=2*(k1*c[1]-k2*c[2]*c[3]*c[3]);
f[4]:=k2*c[2]*c[3]*c[3];
end;
begin assign(F1,'rkin.pas');
rewrite(F1);
t:=0.0;
c[1]:=Ca0;c[2]:=Cb0;c[3]:=Cc0;c[4]:=Cd0;
writeln(F1,'Таблица 1 - Расчет кинетики гомогенной химической');
writeln(F1,'реакции ');
writeln(F1,'Время,с Ca Cb Cc Cd');
writeln(F1,t:5:0,c[1]:6:2,c[2]:6:2,c[3]:6:2,c[4]:6:2);
while t<tk do
begin
t:=t+h;
pr(c,f);
for i:=1 to 4 do
c[i]:=c[i]+h*f[i];
writeln(F1,t:5:0,c[1]:6:2,c[2]:6:2,c[3]:6:2,c[4]:6:2);
end;
close(f1); end.
100
```

### Расчет температурной зависимости скоростей химических реакций с использованием метода Эйлера

```
Program kin;
type mas=array[1..2] of real;
arr=array[1..4] of real;
const Ca0=0.8;Cb0=0.0;Cc0=0.0;Cd0=0;
k1:mas=(0.38,0.27);T1=580.0;
```

```

E:mas=(75000.0,56000.0);
R=8.314; Tn=550.0;Tk=600.0;
hT=10.0;ttk=10.0;h=0.05;
var
c,f:arr;
k,k0:mas;T,tt:real;i,j,n,jn:integer;
F1:text;
Procedure pr(c:arr;k:mas;var f:arr);
begin
f[1]:=k[1]*c[1];
f[2]:=k[1]*c[1]-k[2]*c[2]*c[3]*c[3];
f[3]:=2*(k[1]*c[1]-k[2]*c[2]*c[3]*c[3]);
f[4]:=k[2]*c[2]*c[3]*c[3];
end;
begin assign(F1,'rkin.pas');
rewrite(F1);n:=Trunc(Round(ttk/h/10));
for i:=1 to 2 do
k0[i]:=k[i]*exp(E[i]/R/T1);
T:=Tn;jn:=1;
repeat tt:=0.0;j:=0;
c[1]:=Ca0;c[2]:=Cb0;c[3]:=Cc0;c[4]:=Cd0;
for i:=1 to 2 do
k[i]:=k0[i]*exp(-E[i]/R/T);
writeln(F1,'Таблица ',jn,' - Расчет кинетики гомогенной химической');
writeln(F1,' реакции при температуре T=',T:4:0,' C');
writeln(F1,' Константы k1=',k[1]:4:2);
writeln(F1,' k2=',k[2]:4:2);
writeln(F1,' Время,с Ca Cb Cc Cd');
writeln(F1,tt:5:0,c[1]:6:2,c[2]:6:2,c[3]:6:2,c[4]:6:2);
while tt<=ttk do
begin
tt:=tt+h;j:=j+1;
pr(c,k,f);
for i:=1 to 4 do
101
c[i]:=c[i]+h*f[i];
if j=n then
begin
writeln(F1,tt:5:0,c[1]:6:2,c[2]:6:2,c[3]:6:2,c[4]:6:2);
j:=0;
end;
end;
writeln(F1,'Степень превращения Xa=',((Ca0-c[1])/Ca0):6:2);
writeln(F1);
T:=T+hT;jn:=jn+1;
until T>Tk;
close(f1);
end

```

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1. **Физическая химия** / под ред. К. С. Краснова : в 2 т. Т. 1. – М. : Высшая школа, 2001. – 512 с.
2. **Курс** физической химии / под ред. Я. И. Герасимова : в 2 т. Т. 1. – М. : Химия, 1969. – 592 с.
3. **Полторак, О. М.** Термодинамика в физической химии / О. М. Полторак. – М. : Высшая школа, 1991. – 347 с.
4. **Еремин, Е. Н.** Основы химической термодинамики / Е. Н. Еремин. – М. : Высшая школа, 1974. – 340 с.
5. **Основы** физической химии. Теория и задачи : учебное пособие для вузов / В. В. Еремин и др. – М. : Экзамен, 2005. – 210 с.
6. **Слободов, А. А.** Примеры и задачи по химической термодинамике : учебное пособие / А. А. Слободов, В. А. Липин, А. Б. Липин. – СПб. : Университет ИТМО, 2015. – 75 с.
7. **Математическое моделирование** химико-технологических процессов / А. В. Кравцов, Н. В. Ушева, Е.А. Кузьменко, А. Ф. Федоров. – Томск, 2004. – 126 с.



## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ .....	4
1.1. Основные понятия и определения .....	4
1.2. Зависимость скорости реакции от концентрации .....	6
1.3. Период полупревращения .....	15
1.4. Способы определения порядка реакции .....	18
1.5. Влияние температуры на скорость химических реакций .....	28
1.6. Теория активированного комплекса .....	29
1.7. Численные методы решения кинетических уравнений .....	34
2. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ .....	39
2.1. Основные понятия, используемые в химической термодинамике .....	39
2.2. Первый закон термодинамики, его приложение к термодинамическим процессам .....	44
2.3. Термохимия .....	50
2.4. Закон Гесса и следствия из него. Расчет тепловых эффектов химических реакций в стандартных условиях .....	51
2.5. Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции. Уравнение Кирхгофа .....	62
2.6. Второй закон термодинамики. Энтропия .....	66
2.7. Термодинамические потенциалы и направление самопроизвольных процессов .....	72
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	76
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....	77
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	79

Учебное электронное издание

ОБРАЗЦОВА Елена Юрьевна  
РУХОВ Артем Викторович

# ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Редактирование Е. С. Мордасовой  
Графический и мультимедийный дизайнер Т. Ю. Зотова  
Обложка, упаковка, тиражирование Е. С. Мордасовой

**ISBN 978-5-8265-2718-4**



9 785826 527184

Подписано к использованию 21.12.2023.  
Тираж 50 шт. Заказ № 185

Издательский центр ФГБОУ ВО «ПТТУ»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14  
Телефон: (4752) 63-81-08  
E-mail: izdatelstvo@tstu.ru